ANDREI TH. IONESCU ANCA-LUIZA IONESCU

INTERACŢII ŞI SISTEME MOLECULARE

Editura Universităţii din Bucureşti
– 2000 –

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANDREI TH. IONESCU ANCA-LUIZA IONESCU

INTERACȚII
ȘI
SISTEME MOLECULARE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenţi ştiinţifici: Conf. dr. EMIL BARNA
Prof. dr. LUCIAN GEORGESCU

IV 517573

1265/03

B.C.U. Bucuresti
C20035858

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon/Fax 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale
IONESCU, ANDREI TH.
Interacţii şi sisteme moleculare/ Andrei Th. Ionescu, Anca-Luiza Ionescu
Bucureşti - Editura Universităţii din Bucureşti, 2000

Bibliografie
ISBN 973-575-453-3

I. Ionescu, Anca-Luiza

539.2(075.8)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINSUL

PARTEA I INTERACTII ELEMENTARE INTRE DOUA PARTICULE 5
I.1 Consideratii generale 5
I.2 Interactii intre particule incarcate electric 11
I.3 Interactii intre molecule polare ... .14
I.3.1 Inteactia intre ioni si molecule polare 15
I.3.2 Interactiile dintre doi dipoli 17
I.3.3 Rotire dipolilor si potentiale de interactie mediate 19
I.4 Polarizarea electrica si rolul sau in interactiile moleculare 22
I.4.1 Excesul de polarizabilitate 25
I.5 Interactia de dispersie 27
I.6 Legatura de hidrogen 35
I.7 Interactii repulsive 42
I.8 Potentiale intermoleculare totale 45
I.9 Rolul fortelor repulsive in lichide 48

PARTEA II INTERACTII INTRE CORPURI 50
II.1 Interactii intre particule si suprafete 50
II.1.1 Interactia dintre o molecula si o suprafata 51
II.1.2 Interactia dintre o sfera si un plan 52
II.1.3 Interactiile dintre doua suprafete 53
II.1.4 Aproximatia Derjaguin 55
II.2 Constanta Hamaker 57
II.3 Forte van der Waals repulsive; pelicule ce uda peretii 64
II.4 Fortele dintre suprafete incarcate electric aflate intr-un mediu lichid 67
II.4.1 Suprafete incarcate in apa pura 68
II.4.2 Controlul sarcinii 75
II.5 Suprafete incarcate in solutii de electroliti 76
II.5.1 Ecuatia Grahame 77
II.5.2 Lungimea Debye 80
II.6 Interactia electrostatica de dublu strat intre doua suprafete incarcate aflate intr-o solutie de electroliti 82

PARTEA III SISTEME CU AUTO-ORGANIZARE.....87
III.1 Ecuatiile de baza ale auto-asocierii.....88
III.1.1 Concentratia critica a miceliilor..... 91
III.1.2 Agregate infinite (separare de faza) si agregate de dimensiuni finite (micelizare).....92
III.2 Agregarea moleculelor amfifilice.....95
III.2.1 Consideratii geometrice.....96
III.2.1.1 Micelii sferice.....97
III.2.1.2 Micelii cilindrice.....98
III.2.1.3 Structuri duble.....99
III.2.1.4 Vezicule.....99
III.2.1.5 Membrane biologice.....100
III.3 Ordinea electrica indusa asistata prin procese de agregare.....102

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA IV SISTEME PARTIAL ORDONATE..... 110
IV.1 Cristale lichide.....110
IV.1.1 Ordinea de pozitie si de orientare.....110
IV.1.2 Parametrul de ordine.....111
IV.1.3 Tipuri de cristale lichide.....112
IV.1.3.1 Cristale lichide calamitice.....112
IV.1.3.2 Cristale lichide discotice.....114
IV.1.3.3 Cristale lichide liotrope.....115
IV.2 Structura chimica a moleculelor mezogene.....116
IV.2.1 Cristale lichide calamitice.....116
IV.2.2 Cristale lichide discotice.....117
IV.3 Proprietatile cristalelor lichide.....118
IV.3.1 Proprietati mecanice.....118
IV.3.2 Proprietati electromagnetice.....119
IV.3.3 Proprietati optice.....119
IV.4 Ordinea moleculara si transformarile de faza.....121
IV.4.1 Ordinea orientationala.....121
IV.4.2 Ordinea de pozitie de scurta, medie si lunga distanta.....124
IV.4.2.1 Cristale lichide nematice.....125
IV.4.2.2 Cristale lichide colesterice.....125
IV.4.2.3 Cristale lichide nematice biaxiale.....128
IV.4.2.4 Cristale lichide smectice.....128
IV.4.2.5 Cristale lichide smectice chirale.....129
IV.4.2.6 Cristale lichide feroelectrice.....129
IV.5 Tranzitiile de faza.....133
IV.5.1 Teoria Landau – de Gennes.....134
IV.5.2 Teorii statistice ale ordinii nematice.....136
IV.5.2.1 Teoria Born.....137
IV.5.2.2 Teoria campului molecular Maier – Saupe.....137
IV.6 Campul directorului in cristale lichide nematice. Teoria elastica.....145
IV.6.1 Densitatea de energie elastica a unui cristal lichid nematic in termenii tensorului $n_{l,j}=\partial n_i/\partial x$.....146
IV.6.2 Contributia electrica la densitatea de energie elastica.....149
IV.6.3 Densitatea de energie elastica exprimata in functie de parametrul tensorial de ordine Q_{lj}.....151
IV.7 Ancorarea cristalelor lichide nematice.....153
IV.7.1 Unghiurile axei usoare si energia de ancorare.....154
IV.7.2 Utilizarea calculului variational in determinarea orientarii directorului intr-un cristal lichid nematic.....157
IV.7.2.1 Ancorarea tare.....158
IV.7.2.1 Ancorarea neglijabila.....163
IV.7.2.1 Ancorarea slaba.....164
IV.8 Actiunea campului electric asupra orientarii directorului intr-un cristal lichid nematic.....173
IV.8.1.1 Sarcina fixata.....175
IV.8.1.2 Tensiune fixata.....177
IV.8.2 Tranzitii Freedericksz.....179

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA I

INTERACTII ELEMENTARE INTRE DOUA PARTICULE

I.1 Consideraţii generale

Între cele patru interacţii elementare din natură, considerate de lumea fizicienilor ca fiind distincte, două aparţin domeniului fizicii nucleare şi a particulelor elementare: *interacţiile tari şi slabe*. Ele au o rază foarte scurtă de acţiune, mai mică de $10^{-5}nm$, şi nu joacă nici un rol în cadrul sistemelor moleculare. O a treia interacţie, cea *gravitaţională*, deşi de rază de acţiune mult mai mare, este prea slabă pentru a juca şi ea vreun rol. Doar *interacţia electromagnetică* este, practic, sursa tuturor interacţiilor intermoleculare (şi nu numai) determinând proprietaţile solidelor, lichidelor, gazelor, comportarea particulelor în soluţii, condiţionează reacţiile chimice şi organizarea structurilor biologice.

La nivelul intermolecular interacţia electromagnetică se poate manifesta fie direct, ca în cazul a două particule încărcate electric, fie ca interacţie reziduală şi/sau mediată, ca în cazul forţelor *van der Waals* de dispersie sau al forţelor *sterice* (de repulsie). În acest ultim caz, această interacţie poate lua forme multiple, în funcţie de detaliile sistemului fizic considerat. În majoritatea cazurilor se poate introduce un *potenţial de interacţie*, $u(r)$, între două molecule sau particule, în aşa fel încât el să fie legat de forţa ce se exercită între cele două molecule prin relaţia binecunoscută

$$F = -\frac{du(r)}{dr}. \tag{1.1}$$

Considerând cazul în care cele două molecule* se află într-un mediu condensat, de exemplu un solvent, potenţialul u este potenţialul *forţei medii*, întrucât, spre

*În primele capitole ale acestei cărţi prin „molecule" înţelegem şi atomi, ioni sau mici particule a căror interacţie poate fi descrisă prin acelaşi potenţial $u(r)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

deosebire de interacţia în vid, interacţia într-un mediu presupune întotdeauna şi contribuţia *mediată* a particulelor înconjurătoare. Mai mult, într-un mediu condensat, potenţialul u, reprezentând lucrul mecanic al forţei medii, trebuie înţeles ca o *energie liberă* (sau *energie accesibilă).*

Potenţialul $u(r)$ nu va include numai energia interacţiei directe solvit-solvit, ci şi modificările energiilor de interacţie solvit-solvent sau chiar solvent-solvent atunci când cele două molecule se apropie una de cealaltă. În mediul condensat o moleculă dizolvată se poate apropia de alta numai deplasând moleculle de solvent. În timp ce două molecule se pot atrage în spaţiul liber, există situaţii în care aceleaşi molecule, aflate însă într-un solvent, să se respingă, deoarece atunci când cele două molecule se apropie una de cealaltă lucrul efectuat pentru deplasarea solventului poate fi mai mare decât cel câştigat prin apropierea moleculelor de solvit; în acest caz este mai favorabil energetic ca cele două molecule să se despartă. Moleculele de solvit perturbă adesea ordinea locală sau structura locală a solventului. Dacă energia liberă asociată acestei perturbări depinde de distanţa dintre cele două molecule dizolvate, ea produce între ele o forţă adiţională de *solvatare.* Interacţiile solvit-solvent pot modifica întrucâtva chiar proprietăţile moleculelor dizolvate, cum ar fi momentele lor dipolare şi sarcina (gradul de ionizare), aceste proprietăţi putând fi astfel diferite în medii diferite. Introducerea unei molecule într-un mediu condensat presupune şi cheltuirea unei energii pentru crearea unei cavităţi în acel mediu.

Toate aceste efecte de mediu trebuie luate în considerare atunci când discutăm despre *energia de coeziune* sau despre *energia proprie* a unei molecule individuale într-un mediu gazos sau lichid. Ea este dată de suma interacţiilor cu moleculele înconjurătoare, incluzând şi orice modificare în energia moleculelor de solvent, ce este provocată prin introducerea moleculei de solvit. Din punct de vedere termodinamic această energie de coeziune este echivalentă *potenţialului chimic* μ. În multe cazuri este mai util să cunoaştem valoarea potenţialului μ (sau a energiei libere per moleculă) într-un mediu, decât potenţialul $\mu(r)$ al interacţiei cu o altă moleculă individuală.

Dacă expresia analitică a lui $u(r)$ este o lege de putere de forma

$$u(r) = \begin{cases} -\dfrac{c}{r^n} & \text{daca} \quad r \geq \sigma \\ +\infty & \text{daca} \quad r < \sigma \end{cases}, \tag{1.2}$$

unde σ este diametrul moleculei (considerată sferică şi rigidă), atunci pentru o moleculă aflată într-o fază de gaz ideal cu densitatea omogenă ρ

$$\mu_{gaz} = \int_{\sigma}^{\infty} u(r)\, \rho 4\pi r^2 dr = -\frac{4\pi c\rho}{(n-3)\,\sigma^{n-3}} \tag{1.3}$$

numai dacă $n > 3$. Altfel, contribuţia moleculelor mai depărtate, dar mult mai numeroase, va fi dominantă. Acesta este chiar cazul forţelor gravitaţionale, extrem de slabe, unde $n = 1$, dar care fac ca planete îndepărtate, stele, chiar şi galaxii să interacţioneze puternic unele cu altele .

După cum s-a mai amintit, când se introduce o moleculă din starea gazoasă în starea condensată, energia liberă μ trebuie să includă şi energia cavităţii. De exmplu, într-un solid sau lichid în care există o *împachetare compactă* fiecare moleculă are

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

alte 12 molecule în contact cu ea. Când se introduce o moleculă în propriul său mediu lichid atunci 4 molecule[†] de lichid trebuie întâi separate unele de altele pentru a forma cavitatea. Acest fapt costă $-6\mu(\sigma)$ la ruperea a 6 legături, unde $\mu(\sigma)$este energia perechii la contact ($r = \sigma$). Introducând o moleculă nouă se formează încă 12 legături, dând $+12\mu(\sigma)$. Modificarea netă de energie va fi

$$\mu_{lichid} \approx 6\mu(\sigma) \tag{1.4}$$

care este *jumătate* din energia totală de interacţie a moleculei cu cei 12 vecini mai apropiaţi. Semnul $\approx$ a fost introdus pentru a pune în evidenţă atât energiile de interacţie la distanţe mai mari decât σ (de exemplu, $\sigma\sqrt{2}$ sau $\sigma\sqrt{3}$), cât şi faptul că în faza gazoasă molecula are o anumită energie de coeziune μ_{gaz}, mai mică însă decât $\mu(\sigma)$. În acest fel, energia totală molară de coeziune sau căldura latentă a lichidului simplu (ca şi a solidului) se poate estima a fi

$$U = -N_0\mu_{lichid} \approx -6N_0\mu(\sigma). \tag{1.5}$$

Într-o soluţie diluată o moleculă de solvit este înconjurată numai de molecule de solvent. Fie cazul mai simplu al unei molecule de solvit (s) înconjurată de 12 molecule de solvent (l); o analiză identică cu cea dinainte ne conduce la

$$\mu_s \approx -\left[6u_{ll}(\sigma) - 12u_{sl}(\sigma)\right], \tag{1.6}$$

unde u_{ll} se referă la potenţialul interacţiei între două molecule de solvent, iar u_{sl} la potenţialul interacţiei dintre o moleculă de solvit şi una de solvent. S-a mai presupus că diametrele celor două tipuri de molecule sunt practic egale. Este important să observăm că potenţialul pereche efectiv $u(r)$ dintre doua molecule dizolvate într-un mediu este dat tocmai de modificarea energiilor lor libere μ atunci când ele se apropie una de cealaltă.

Dacă energia de coeziune a unui anumit tip de moleculă are două valori μ_1 şi μ_2 în doua regiuni diferite (de exemplu, un lichid şi vaporii săi, sau două altfel de faze), atunci, la *echilibru*, concentraţiile X_1 şi X_2 ale moleculelor în cele două regiuni sunt legate prin binecunoscuta distribuţie Boltzmann (dacă moleculele formează un amestec ideal în ambele regiuni)

$$X_1 = X_2 \exp\left(-\frac{\mu_1 - \mu_2}{kT}\right), \tag{1.7}$$

care se mai poate scrie şi sub forma

$$\mu_1 + kT\ln X_1 = \mu_2 + kT\ln X_2. \tag{1.8}$$

Dacă sunt mai multe regiuni sau stări diferite ale sistemului, fiecare cu energiile diferite μ_n, atunci condiţia de echilibru este o extindere a relaţiei de mai sus la toate regiunile, adică

$$\mu_n + kT\ln X_n = \textit{constantă} = \mu. \tag{1.9}$$

[†]Într-o împachetare compactă de sfere identice şi rigide există un mic spaţiu liber între 4 molecule vecine aşezate în vârfurile unui tetraedru regulat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mărimea μ, uniformă peste tot când sistemul se află în echilibru, se numeşte potenţialul chimic şi exprimă energia liberă *totală* per moleculă, adică aceea ce include atât energia de interacţie cât şi contribuţia asociată cu energia termică. În funcţie şi de sistemul fizic concret factorul $k \ln X_n$ este cunoscut sub numele de entropia gazului ideal, entropia soluţiilor ideale, entropia de translaţie, entropia de dizolvare, entropia de amestec, etc. Concentraţia fără dimensiuni, X_n, se exprimă deobicei prin fracţiuni molare sau fracţiuni volumice. În cazul unui solid sau lichid pur, $X_1 = 1$, încât $\ln X_1 = 0$, iar energia de coeziune a unei molecule este chiar potenţialul său chimic.

Fie mai multe molecule sau ioni incărcaţi cu o sarcină e. Dacă V_1 şi V_2 sunt potenţialele electrice ale sistemului în două regiuni, atunci $\mu_2 - \mu_1 = e(V_2 - V_1)$ şi, cu ajutorul relaţiei (1.6), se obţine

$$\rho_2 = \rho_1 \exp\left[-e(V_2 - V_1)/kT\right], \tag{1.10}$$

cunoscută sub numele de *ecuaţia Nernst*. Aici ρ_1 şi ρ_2 sunt densităţile (concentraţiile) ionilor în cele două regiuni considerate.

În acest exemplu energia de interacţie nu provine din interacţiile intermoleculare locale, ci din interacţiile moleculelor cu un câmp extern. În general, dacă cele două regiuni sau faze sunt alcătuite din specii chimice diferite şi se află la o diferenţă de potenţial ΔV se poate scrie

$$X_2 = X_1 \exp\left[-(\Delta\mu + e\Delta V)/kT\right]. \tag{1.11}$$

Dacă una din faze este un solid pur în contact cu un lichid, care îl dizolvă partial, atunci $\ln X_1 = 0$, existând relaţia

$$X_2 = \exp(-\Delta\mu/kT). \tag{1.12}$$

Această relaţie exprimă *solubilitatea* X_2 a substanţei ce formează solidul.

Revenind la relaţia (1.7), semnificaţia directă a mărimii kT este legată de partiţia moleculelor pe diferite stări de energie ale sistemului. Adesea, compararea unei energii de interacţie cu valoarea kT este un indicator al tăriei acelei interacţii în ideea că în cazul în care această interacţie este mai mare decât kT tendinţa sa organizatoare câştigă în faţa efectelor dezorganizatoare ale mişcării termice. Cât de puternică trebuie să fie atracţia intermoleculară pentru ca moleculele să condenseze într-un lichid la o anumită presiune şi temperatură? Cu alte cuvinte, ce relaţie ar fi între energia de coeziune şi punctul de fierbere?

La temperatură şi presiune normală ($T = 273K$ şi $P = 1atm$) un mol de gaz ocupă $\approx 22400cm^3$ în timp ce în stare condensată valoarea tipică ar fi de $20cm^3$. Atunci,

$$\mu_{gaz} + kT \ln X_{gaz} = \mu_{lichid} + kT \ln X_{lichid} \tag{1.13}$$

şi, întrucât $\mu_{lichid} \gg \mu_{gaz}$, se poate scrie

$$\mu_{gaz} - \mu_{lichid} \approx -\mu_{lichid} = kT \ln\left(X_{lichid}/X_{gaz}\right) \approx kT \ln(22400/20) \approx 7kT. \tag{1.14}$$

Pentru orice altă temperatură, întrucât $PV \approx RT$ pentru un mol de gaz, termenul în logaritm devine $\ln(22400 \times T/20 \times 273)$ şi variază foarte puţin cu temperatura într-un interval larg, de la $100K$ la $500K$. În acest fel se obţine $-\mu_{lichid} \approx 7kT_v$ sau

$$U_{vap} = -N_0\mu_{lichid} \approx 7N_0kT_v = 7RT_v, \tag{1.15}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $U_{vap}este$ variaţia energiei interne a unui mol de lichid la vaporizare la temperatura T_v. U_{vap} este legat de căldura latentă de vaporizare (entalpia) L_{vap} prin $L_{vap} = H_{vap} = U_{vap} + PV \approx 8RT_v$. Astfel,

$$L_{vap}/T_v \approx 8R \approx 70J/mol.K. \tag{1.16}$$

Experimental se găseşte, pentru o clasă largă de substanţe,

$$L_{vap}/T_v \approx 80J/mol.K, \tag{1.17}$$

relaţie cunoscută şi sub numele de *legea lui Trouton*, care ar da valoarea $\mu_{lichid} \approx 9kT$. Dacă ne reamintim că $\mu_{lichid} \approx 6u(\sigma)$ putem trage concluzia că dacă energia de interacţie între două molecule (sau particule) în contact depăşeşte kT atunci ea este suficientă pentru a provoca condensarea gazului în lichid sau solid. Acesta este motivul pentru care $\frac{3}{2}kT$ se foloseşte ca un standard de referinţă pentru compararea tăriei diferitelor potenţiale de interacţie şi nu pentru că $\frac{3}{2}kT$ ar fi energia cinetică de translaţie a unei molecule. De altminteri, energia cinetică de translaţie a unei molecule este întotdeauna $\frac{3}{2}kT$, fie că ea se află într-un gaz unde se mişcă liber, fie că se află în solid sau lichid, caz în care mişcarea este restrânsă la o zonă mai mică din spaţiu în jurul poziţiei de minim a energiei potenţiale.

Dacă potenţialul de interacţie nu depinde numai de distanţa r dintre două molecule ci şi de orientarea lor (evident în cazul în care moleculele nu au simetrie sferică) atunci distribuţia unghiulară a două molecule aflate la distanţa fixă r va fi

$$X(\theta_2) = X(\theta_1) \exp\left(-\frac{u(r,\theta_2) - u(r,\theta_1)}{kT}\right). \tag{1.18}$$

În orice domeniu al ştiinţei, şi nu numai, este util să se recurgă la anumite clasificări. În ceea ce priveşte forţele intermoleculare s-ar putea face o împărţire în trei categorii. Una din ele va grupa acele forţe ce au o origine *pur electrostatică*, adică având sorgintea în forţele coulombiene dintre sarcini. Aici intră interacţiile dintre ioni, molecule cu dipol electric permanent, cu momente de cuadrupol, etc. O altă categorie cuprinde *forţele de polarizare* ce apar ca urmare a momentelor de dipol *induse* în atomi şi molecule de câmpurile electrice din vecinătatea sarcinilor sau a dipolilor permanenţi. Toate interacţiile petrecute într-un solvent presupun astfel de efecte de polarizare. În fine, mai există forţe care au o natură cuantică. Acestea sunt forţele ce dau naştere legăturii *covalente* sau *chimice*, incluzând aici interacţiile cu transfer de sarcină, ca şi interacţiile *sterice* sau de *schimb* ce sunt puternic repulsive (legate teoretic de principiul de excluziune al lui Pauli) şi care contrabalansează forţele atractive la distanţe scurte. Această împărţire nu este exhaustivă şi nu trebuie considerată în mod rigid. Anumite tipuri de forţe (de exemplu, van der Waals) ar trebui incluse în două categorii, iar alte interacţii, cum ar fi legăturile de hidrogen, cu greu şi-ar găsi locul într-una din categoriile de mai sus.

Deşi legăturile covalente sunt de regulă tari (în domeniul $200 - 800\ kJ.mol^{-1}$ sau 100 la 200 kT per legătură – T fiind $300K$) ele sunt în cea mai mare măsură

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacţii intramoleculare şi nu intermoleculare şi nu vor face decât tangenţial obiectul acestei cărţi. Tratatele de chimie se ocupă în detaliu de aceste forţe. Totuşi, este util a aminti pe scurt trăsăturile principale ale acestor interacţii. Una dintre ele este *stoichiometria*, adica posibilitatea unui atom de a se lega de un număr, de regulă mic, de atomi vecini. Această proprietate se mai numeşte şi *valenţă*. Legată de ea este *direcţionalitatea* legăturilor covalente, adică existenţa unor unghiuri bine definite pe care le fac între ele direcţiile duse de la un atom la atomii vecini cei mai apropiaţi. De exemplu, în diamant unghiul dintre două legături C—C este de $\approx 109^o$.

Ne vom ocupa în special de forţele care apar între atomi şi molecule individuale nelegate chimic între ei. Spre deosebire de legăturile covalente (sau chimice) aceste forţe şi aceste legături se vor numi *fizice*. De regulă, forţelor fizice le lipsesc specificitatea, stoichiometria şi direcţionalitatea forţelor covalente. O altă deosebire importantă a celor două tipuri de forţă este aceea că dacă prin legarea covalentă o parte a distribuţiilor de sarcină electronică a doi atomi se modifică substanţial şi chiar apare o distribuţie complet nouă, în cazul legăturii fizice distribuţia de sarcină este doar perturbată, putându-se zice că atomii (sau moleculele) îsi păstrează individualitatea. Cu toate acestea, în multe cazuri forţele fizice pot fi tot atât de tari ca şi cele covalente şi, cu excepţia atomilor şi a moleculelor foarte mici, la temperatura camerei existenţa lichidelor şi a solidelor se datoreşte forţelor fizice. Acelaşi lucru se poate zice despre ansamblurile coloidale şi biologice. Putem afirma că aceste proprietăţi, cuplate cu raza de acţiune ceva mai lungă a forţelor fizice, le face să controleze toate fenomenele ce nu presupun reacţii chimice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.2 Interacţii între particule încărcate electric

Cazul cel mai cunoscut este cel al interacţiei între particule încărcate electric, în special ioni atomici şi moleculari. Fie două particule cu sarcinile $z_1 e$ şi $z_2 e$ în valoare reală, unde $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$, iar z_1 şi z_2 sunt numere întregi (pozitive pentru sarcini pozitive şi negative pentru celălalt tip de sarcină). Potenţialul de interacţie este de tip coulombian şi are expresia

$$u(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r}, \tag{1.19}$$

unde ε este permitivitatea relativă sau constanta dielectrică a mediului în care sunt imersate cele doua particule. După cum este bine ştiut, forţa coulombiană

$$F = -\frac{du(r)}{dr} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2} \tag{1.20}$$

poate fi atractivă sau repulsivă (în relaţia (1.20) valoarea pozitivă a lui F înseamnă forţă repulsivă). Este uşor de verificat faptul că energia interacţiei dintre un ion de Na^+ şi ionul de Cl^- aflaţi în contact în vid este $-8,4 \cdot 10^{-19} J$, sau $-5,6eV$, dacă distanţa la contact se consideră a fi $0,276nm$, adică suma celor două raze ionice. La temperatura camerei această energie este echivalentă cu $200kT$ deci, în acord cu cele discutate anterior, este mare în comparaţie cu agitaţia termică.

Cunoscându-se potenţialul de interacţie se poate calcula energia de coeziune per ion, fie el de Na^+ sau de Cl^-, în faza solidă

$$\mu = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sigma}\left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + ...\right] \approx -1,748\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sigma} \approx -1,46 \cdot 10^{-18} J. \tag{1.21}$$

Constanta numerică $1,748$, numită şi constanta lui Madelung, este caracteristică unui cristal ionic cubic cu feţe centrate şi indică de câte ori este mai mare energia de coeziune decât energia potenţială a interacţiei perechii. În paranteza dreaptă numerele $6, 12, 8, 12, ...$ ne indică numărul de ioni de un fel sau de altul ce inconjură ionul de referinţă şi se află pe sfere de rază σ, $\sigma\sqrt{2}, \sigma\sqrt{3}, \sigma\sqrt{4}, ...$.

Energia de coeziune U a cristalului de $NaCl$ (1 mol), sau energia molară a reţelei, va fi

$$U = -N_o\mu \approx 880 kJ/mol. \tag{1.22}$$

Se poate pune, în mod justificat, întrebarea: dece în relaţia (1.21) nu s-a folosit valoarea $\varepsilon \approx 6$ corespunzătoare cristalului de $NaCl$ ci valoarea $\varepsilon = 1$ corespunzătoare vidului? După cum se ştie, energiile potenţiale, în general, şi energia liberă, în particular, nu au sens dacă nu se referă la o anumită stare cu care se compară, sau stare de referinţă. În cazul relaţiei (1.21) s-a presupus că ionii de Na^+ şi Cl^- (în număr egal) se găseau în vid la distanţe foarte mari unii de alţii. Interacţia ce apare atunci când ei se apropie unul de celălalt pentru a forma cristalul este o interacţie ce are loc în vid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă, în schimb, ne-am pune problema să calculăm energia de interacţie între doi ioni ce sunt imersaţi într-un lichid, starea de referinţă corespunde tot situaţiei în care cei doi ioni sunt la mare distanţă unul de celălalt (practic $r = \infty$), dar acum constanta dielectrică trebuie să apară la numitorul interacţiei coulombiene întrucât interacţia are loc acum în întregime în interiorul mediului solvent.

Exemplul simplu al reţelei ionice ne conduce la evidenţierea unui alt aspect al forţelor coulombiene. Dacă se consideră din nou relaţia (1.3) se vede că în cazul forţelor coulombiene valoarea parametrului n nu este mai mare decât 3 ci, din contra, este egală cu 1, ca şi în cazul forţelor gravitaţionale. Dar în acest caz energia de coeziune ar trebui să crească nemăsurat dacă sistemul este foarte extins. O analiză mai atentă a relaţiei ne arată însă că acest lucru nu se întâmplă din cauză că ionii de un semn sunt înconjuraţi de ioni de semn contrar. Acest fapt, strict adevărat în cazul reţelei cristaline, rămâne adevărat şi pentru medii condensate sau chiar gazoase, putând exista însă fluctuaţii mici. Rezultatul net al acestui fapt constă în *ecranarea* câmpului electric al oricărui ion de către vecinii săi cei mai apropiaţi de semn opus. La distanţe mai mari scăderea energiei de interacţie se poate exprima printr-o exponenţială, ceea ce face ca toate interacţiile coulombiene dintre cristale ionice, suprafeţe încărcate sau ioni dizolvaţi să aibă o rază de acţiune mult mai scurtă (deşi de rază încă mai mare decât a interacţiei covalente).

Orice particulă încărcată cu sarcină electrică creează în jurul ei un câmp electric, E . Acestui câmp i se asociază o densitate de energie $\frac{1}{2}\varepsilon_o\varepsilon E^2$. Practic această densitate de energie integrată peste tot spaţiul exterior ionului trebuie să fie egală cu lucrul mecanic cheltuit pentru a crea acel ion, şi anume

$$\mu = \frac{1}{2}\varepsilon_o\varepsilon \int E^2 dv = \frac{1}{2}\varepsilon_o\varepsilon \int_a^\infty \frac{Q^2}{(4\pi\varepsilon_o\varepsilon r^2)^2} 4\pi r^2 dr = \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_o\varepsilon a}, \tag{1.23}$$

unde a este raza ionului presupus sferic, iar $Q = ze$ este sarcina sa. Se vede că această energie nu depinde de semnul sarcinii, Q, şi este întotdeauna pozitivă. Ea se numeşte *energie Born* sau energie de *solvatare* întrucât ea depinde de constanta dielectrică ε a solventului. Din expresia (1.23) se vede că modificarea energiei libere la transferul unui ion dintr-un mediu cu constantă dielectrică mai mică ε_1 spre unul cu constantă dielectrică mai mare ε_2 este negativă, adică este favorabilă energetic

$$\Delta\mu = -\frac{z^2e^2}{8\pi\varepsilon_o a}\left[\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2}\right], \tag{1.24}$$

sau

$$\Delta G = N_0\Delta\mu = -\frac{69z^2}{a}\left[\frac{1}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2}\right] kJ/mol, \tag{1.25}$$

dacă a se exprimă în nm. În cazul concret al transferului câte unui mol de cationi şi anioni monovalenţi din faza gazoasă ($\varepsilon = 1$) în apă ($\varepsilon = 78$), presupunându-se o aceeaşi rază ionică $a = 0,14nm$, câştigul energetic este

$$\Delta G = -\frac{2 \times 69}{0,14}\left[1 - \frac{1}{78}\right] \approx -1000 kJ/mol. \tag{1.26}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să notăm că energia Born nu include şi energia cheltuită la crearea cavităţilor din solvenţi care vor primi ionii. Aceasta din urmă este mică în comparaţie cu energia Born.

Atât energia coulombiană cât şi energia Born sunt folositoare pentru a înţelege de ce în ciuda energiei lor de reţea foarte mare, cristalele ionice, ca Na^+Cl^-, se disociază în apă şi alţi solvenţi cu constantă dielectrică mare.

Variaţia energiei libere la separarea ionilor monovalenţi ca Na^+ şi Cl^- din contact la distanţă mare într-un solvent cu constantă dielectrică ε este

$$\Delta\mu \approx \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{1}{(a_+ + a_-)}, \tag{1.27}$$

unde a_+ şi a_- sunt razele ionice ale Na^+ şi Cl^-. Această energie este bineînţeles pozitivă întrucât interacţia coulombiană atractivă favorizează asocierea. Agitaţia termică face totuşi ca o anumită fracţiune a ionilor să se găsească în stare disociată. Conform celor deja discutate concentraţia X_s a ionilor ce formează o soluţie saturată în echilibru cu solidul este dată de expresia (1.12) care acum se scrie

$$X_s = \exp\left(-\Delta\mu/kT\right) \approx \exp\left[-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon kT}\frac{1}{(a_+ + a_-)}\right], \tag{1.28}$$

unde X_s*se* exprimă în fracţiuni molare (concentraţia în fază solidă fiind 1). Mărimea X_s poate fi considerată ca solubilitatea electrolitului într-un solvent. În cazul particular al $NaCl$ în apă, $(a_+ + a_-) = 0,276nm$, $\varepsilon = 78$ la $T = 298K$, se obţine $X_s \approx 0,075$, valoare apropiată de cea obţinută din experienţă de $0,11$ *mol* la mol de soluţie sau $36\ g/l$.

Rescriindu-se relaţia (1.28) sub forma

$$\log X_s = \textit{constantă} \times \frac{1}{\varepsilon} \tag{1.29}$$

se găseşte o binecunoscută regulă a soluţiilor saturate.

O a doua observaţie ce rezultă din relaţia (1.28) este aceea că ionii mai voluminoşi sunt mai solubili decât ionii mai mici. Şi acest lucru este bine ştiut: sărurile halogenuri alcaline cu raze ionice mari ca $CsBr$ sau KI sunt mai solubile în diferiţi solvenţi în comparaţie cu săruri precum NaF şi LiF. Acest fapt explică şi higroscopia mai scăzută a cristalelor de NaF sau LiF în comparaţie cu cele de $CsBr$ sau KI.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3 Interacţii între molecule polare

Cele mai multe molecule nu au sarcină electrică netă dar pot prezenta un *moment electric dipolar* permanent. Intr-adevăr, în multe cazuri legătura chimică efectivă are un caracter mixt, atât covalent cât şi ionic[‡]. Caracterul ionic, adică tendinţa de a avea zone în care densitatea de sarcină negativă este crescută faţă de cea din atomul liber şi a avea alte zone în care aceasta este micşorată, conduce la apariţia momentului de dipol electric, cu excepţia situaţiilor în care simetria ridicată a moleculei face ca aceste asimetrii locale să se compenseze.

Moleculele ce prezintă moment permanent de dipol se numesc *polare*. În cazul unora dintre molecule momentul permanet de dipol depinde de mediul în care se află molecula şi se poate modifica la trecerea dintr-un mediu în altul. De exemplu, molecula de glicină – un aminoacid – are într-o parte a sa o grupare acidă, iar în cealaltă parte o grupare bazică. În apă are loc un transfer al unui proton din partea acidă în partea bazică, obţinându-se o moleculă polară sub forma unui ion dublu sau *zwitterion* (Fig.1.1).

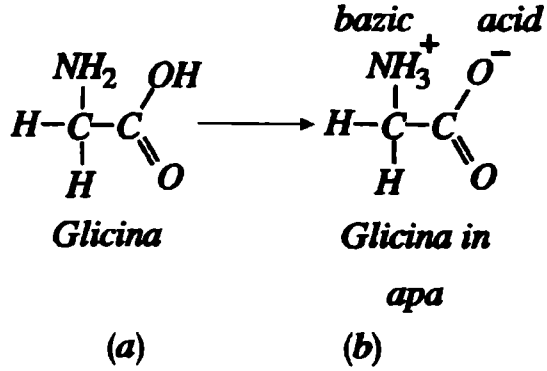


Fig.1.1 Molecula de glicină izolată (a) şi dizolvată in apă (b).

Adesea, mărimile sarcinilor pozitive şi negative ale ionilor dubli nu sunt egale astfel că aceste molecule prezintă şi o sarcină netă, pe lângă momentul de dipol. Se vorbeşte în acest caz despre *ioni dipolari*.

După cum se ştie, momentul electric de dipol se defineşte prin relaţia

$$p = q \cdot l, \tag{1.30}$$

unde l este distanţa dintre două sarcini $+q$ şi $-q$. El este un vector şi are sensul de la sarcina negativă spre cea pozitivă. În *Sistemul Internaţional* unitatea de măsură este $C \cdot m$, dar, cu referire la molecule, se foloseşte adesea un submultiplu nezecimal, numit *Debye*, prin relaţia $1 Debye \equiv 1D = 3,336 \times 10^{-30} C \cdot m$. Moleculele polare mici au momentele de dipol de ordinul a $1D$. În multe cazuri se pot asocia momente de dipol

[‡] *Cf.* V.V.Grecu, A.Th.Ionescu, *Fizica Moleculei*, T.U.B., Bucureşti 1986

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu fiecare legătură covalentă din moleculă, momentul net al moleculei obţinându-se atunci ca suma vectorială a momentelor fiecărei legături în parte. În cazul moleculei de apă H_2O (în stare de vapori), unghiul dintre legăturile $O-H$ este de $104,5^0$ iar momentul legăturii $O-H$ este $1{,}51D$. Un calcul elementar ne conduce la valoarea $1{,}85D$ pentru momentul net al moleculei de apă. Se înţelege că dacă unghiul ar fi fost de 180^0 atunci momentul net ar fi fost zero. Acesta este chiar cazul dioxidului de carbon, moleculă simetrică $O-C-O$, care este nepolară deşi legătura $C-O$ prezintă un moment de dipol în jurul a $0{,}74D$.

Am discutat deja faptul că unui ion i se poate asocia o energie Born ce reprezintă în fond lucrul cheltuit pentru formarea acelui ion. Asemănător putem asocia şi unui dipol elementar o astfel de energie care ar reprezenta suma energiilor Born a doi ioni cu sarcină $\pm q$ şi raze egale a (de exemplu) minus energia coulombiană (atractivă) a celor două sarcini la distanţa $l = 2a$

$$\mu = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left[\frac{q^2}{2a} + \frac{q^2}{2a} - \frac{q^2}{l}\right] = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon a} = \frac{p^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon l^3}. \tag{1.31}$$

În cazuri concrete este mai greu de stabilit o formulă pentru μ dar ordinul de mărime rămâne acelaşi.

I.3.1 Interacţia dintre ioni şi molecule polare

Adesea suntem interesaţi să analizăm sisteme în care ioni sunt dizolvaţi în solvenţi polari, de exemplu ioni de Na^+ în H_2O. În acest caz vorbim de interacţia dintre o sarcină $Q = ze$ şi un moment de dipol p. Considerente elementare de electrostatică ne conduc la următoarea expresie a energiei de intracţie

$$u(r,\theta) = -\frac{(ze)\,p\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}. \tag{1.32}$$

Ştiindu-se că valoarea câmpului sarcinii $Q = ze$ este $E(r) = Q/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2$ se obţine o formă mai generală a energiei de interacţie

$$u(r,\theta) = -p \cdot E(r)\cos\theta = -\mathbf{p}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}). \tag{1.33}$$

Este important de notat că această relaţie presupune că dipolul este *punctiform*, adică se acceptă limita $l \to 0$, unde l este distanţa dintre cele două sarcini $+q$ şi $-q$ ale dipolului. Această aproximaţie, asumată cel mai adesea tacit în electrostatică, este bună numai dacă distanţa de separare r dintre ion şi dipol nu este mai mică decât $2l$. În caz contrar, cum se poate întâmpla cu zwitterionii, când lungimea dipolului este mare interacţia trebuie calculată considerând separat fiecare interacţie între perechile de sarcini $(Q,+q)$ şi $(Q,-q)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

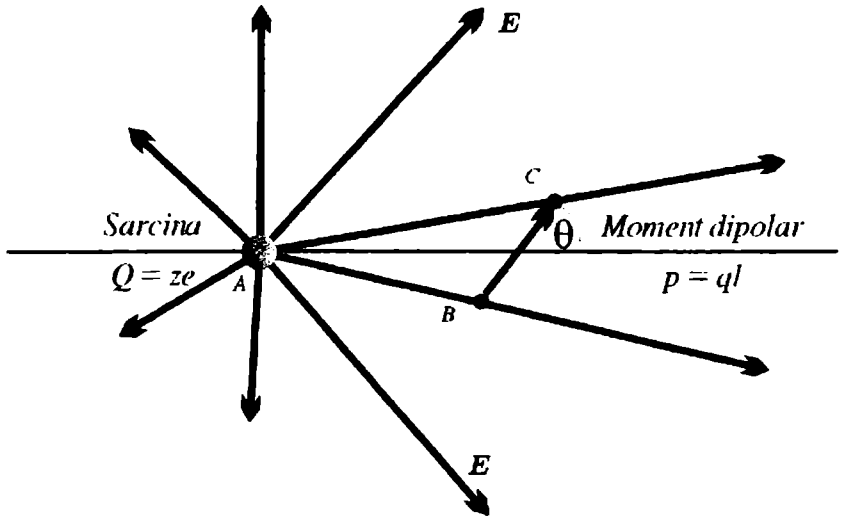


Fig.1.2 Momentul de dipol în câmpul unei sarcini.

Deoarece pentru θ variind între 0 şi π funcţia cosinus trece de la valori pozitive la valori negative, ionii tind să alinieze momentele de dipol astfel încât la o distanţă dată să se obţină o energie minimă. Cationii (ioni pozitivi) tind să alinieze dipolii cu unghiul $\theta = 0$ în timp ce anionii vor induce un unghi $\theta = \pi$. Am folosit expresia *tind* fiindcă în soluţii agitaţia termică este un factor ce dezordonează sistemul. Pentru a aprecia cât de mare este această tendinţă să considerăm interacţia unui ion monovalent de Na^+ $(z = 1, a = 0,095nm)$ cu o moleculă de apă presupusă sferică, de rază $a = 0,14nm$ şi cu moment de dipol punctiform $p = 1,85D$ la distanţa realizată la contact şi anume $0,235nm$,

$$u(r, \theta = 0) = -\frac{(1,602 \times 10^{-19})(1,85 \times 3,336 \cdot 10^{-30})}{4\pi (8,854 \times 10^{-12})(0,235 \times 10^{-19})^2} = -1,6 \times 10^{-19} J, \quad (1.34)$$

adică $-96kJ/mol$ sau $-39kT$ la temperatura de $300K$. Experienţa ne indică o valoare de $-100kJ/mol$, în bună concordanţă cu calculul anterior. Pentru cel mai mic ion monovalent, Li^+ $(a = 0,068nm)$ energia creşte în valoare absolută la $50kT$ în timp ce pentru ionii divalenţi Be^{2+} $(z = 2, a = 0,03nm)$ şi Mg^{2+} $(z = 2, a = 0,065nm)$ se ajunge la $150kT$, respectiv $100kT$. Această interacţie atractivă puternică dintre ioni şi moleculele de apă explică aşa numita *nucleaţie ionică* a picăturilor de apă în norii de furtună. Împrăştierea unor săruri ionice în zonele din atmosferă ce conţin o anumită cantitate de vapori de apă poate da naştere „ploii artificiale".

Este foarte important de subliniat faptul că în calculul descris prin relaţia (1.34) constanta dielectrică a mediului ε a fost considerată ca având valoarea 1, cu alte cuvinte interacţia se consideră într-un mediu rarefiat (vapori). Dacă interacţia dintre ioni şi apă are loc în mediul lichid energiile calculate mai sus se vor reduce cu un factor $\varepsilon \approx 80$, care este constanta dielectrică a apei lichide. În acest caz interacţia cu ionii monovalenţi este mai mică decât kT, dar deloc neglijabilă, iar pentru ionii divalenţi sau trivalenţi depăşeşte valoarea kT.

În general, înţelegem prin energie de interacţie între două particule lucrul mecanic cheltuit (pozitiv sau negativ) pentru a aduce cele două particule de la infinit

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

la distanţa r. În cazul interacţiei între un ion şi o moleculă de apă din mediul său lichid afirmaţia de mai sus ridică un semn de întrebare întrucât pentru a aduce o moleculă de apă de la o distanţă mare până în contact cu ionul ar trebui să îndepărtăm o altă moleculă de apă ce se găsea deja în contact cu ionul. Ar fi deci vorba de un *schimb* între două molecule de apă ce nu ar trebui să dea naştere nici unei modificări a energiei libere. Dacă ne uităm mai atent la expresia (1.32) se observă că ce contează mai mult în acest caz este factorul $\cos\theta$, cu alte cuvinte trebuie luată în considerare nu numai poziţia moleculei de apă faţă de ion ci şi orientarea sa. La distanţe mari (infinit) orientarea este întâmplătoare şi valoarea medie a lui $\cos\theta$ este zero. Un simplu *schimb* între două molecule de apă ar presupune că molecula aflată în contact cu ionul ar avea aceeaşi orientare întâmplătoare cu molecula de la infinit. În realitate nu este aşa iar energia de interacţie calculată pentru mediul lichid reprezintă tocmai variaţia energiei libere din starea în care moleculele de solvent sunt orientate în jurul ionului faţă de starea de referinţă (de energie zero) în care moleculele din jurul ionului ar fi total dezorientate (orientate aleator). Avem de-a face deci cu energii de *orientare* şi, întrucât au valori comparabile sau chiar mai mari decât kT , ele reflectă puternica tendinţă de aliniere pe care ionii mici o au asupra moleculelor de apă cu care ionul vine în contact (de regulă, între 4 şi 6, numit şi *număr de hidratare*). Totuşi această orientare nu se limitează numai la o primă sferă, ci se extinde de regulă pe mai multe distanţe intermoleculare conducând la noţiunea de *rază de hidratare*, adică raza acelei zone sferice în care se face simţit efectul de ordonare al ionului. Ionii astfel înconjuraţi de molecule de apă orientate se numesc ioni *hidrataţi* sau *solvataţi* (în cazul moleculelor polare, altele decât apa). Se poate vorbi chiar de complexe cvasistabile care sunt şi desemnate ca atare, de exemplu $[Mg\,(H_2O)_6]^{2+}$, $[Be\,(H_2O)_4]^{2+}$. Dacă în apa pură agitaţia termică face ca moleculele să se rotească cu o perioadă medie sau *timp de corelaţie rotaţională* de ordinul a $10^{-11}s$, în prima sferă a ionilor hidrataţi timpii de corelaţie scad la valori de $10^{-9}s$ pentru ionii K^+, Na^+, Li^+ sau 10^{-8}–$10^{-6}s$ pentru Ca^{2+}, Mg^{2+} ajungând chiar la $10^{-3}s$ pentru Be^{2+}. În cazul cationilor trivalenţi ca Al^{3+}, La^{3+}, sau Cr^{3+} timpii de corelaţie sunt de ordinul sècundelor sau chiar al orelor. În acest din urmă caz putem vorbi de o specie chimică stabilă cu stoichiometrie fixă. Merită să amintim că protonul H^+ se asociază cu o moleculă de apă dând ionul pozitiv de *hidroniu* H_3O^+ care la rândul său solvatează trei molecule de apă dând complexul $H_3O^+\,(H_2O)_3$. Acelaşi efect îl are şi ionul hidroxil formând $OH^-\,(H_2O)_3$. Spre deosebire de complecşii trivalenţi, aceşti din urmă complecşi au un timp de viaţă mult mai mic.

I.3.2 Interacţiile dintre doi dipoli

Desigur că interacţia dintre un ion şi o moleculă polară nu este singura la care poate lua parte aceasta din urmă. Când două molecule polare sunt una lângă cealaltă apare o interacţie între cei doi dipoli pe care îi posedă moleculelele.

Fie doi dipoli punctiformi $\mathbf{p}_1$ şi $\mathbf{p}_2$ la distanţa $\mathbf{r}$ unul de celălalt şi cu orientarea relativă prezentată în Fig.1.3 unde unghiurile θ_1şi θ_2 dau proiecţiile vectorilor $\mathbf{p}_1$ şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\mathbf{p}_2$ pe direcţia vectorului $\mathbf{r}$ iar φ este unghiul diedru dintre planele determinate de $(\mathbf{p}_1, \mathbf{r})$ şi $(\mathbf{p}_2, \mathbf{r})$.

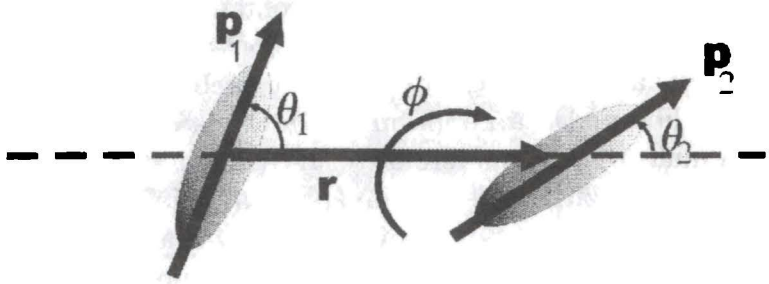


Fig.1.3 Orientarea reciprocă a doi dipoli.

Energia de interacţie între aceşti doi dipoli este

$$u(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3} \left[2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\right]. \tag{1.35}$$

Atracţia maximă la o distanţă r fixată este dată de

$$u(r, 0, 0, \varphi) = -\frac{2p_1 p_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3}, \tag{1.36}$$

adică cei doi dipoli sunt în linie şi în acelaşi sens. Tot atractivă este şi orientarea antiparalelă când $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$ iar $\varphi = \pi$

$$u\left(r, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}, \pi\right) = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3} \tag{1.37}$$

şi este jumătate din valoarea interacţiei exprimată în relaţia (1.36). Pentru valori ale momentelor dipolare de ordinul a $1D$ energia de interacţie în vid şi la temperatura camerei va fi egală cu kT la $r = 0,36nm$ pentru dipoli în linie şi la $r = 0,29nm$ pentru dipoli antiparaleli. Deoarece aceste valori sunt de ordinul distanţelor interatomice în solide sau lichide, la temperatură normală, interacţia dipol–dipol — ea singura — poate lega numai molecule care au momentul permanent de dipol de peste $1D$. Comparând rezultatele prezentate în relaţiile (1.36) şi (1.37) suntem tentaţi a crede că dipolii ar prefera să se orienteze în linie. Acest lucru ar fi adevărat pentru aceeaşi valoare a lui r, adică dacă moleculele ar fi sferice. Multe molecule dipolare au însă o formă alungită şi distanţa dintre două molecule orientate paralel este mai mică decât cea dintre două molecule orientate în linie. De fapt, este suficient ca distanţa pentru orientarea paralelă să fie de $2^{1/3} \approx 1,26$ ori mai mică decât distanţa corespunzătoare orientării în linie pentru ca orientarea antiparalelă să fie favorizată. Se vede deci că şi în cazul momentelor dipolare mari ($\approx 1D$),în vid, interacţia este de ordinul $1kT$. Într-un mediu solvent această interacţie este şi mai mică. Cu alte cuvinte acest tip de interacţie, spre deosebire de interacţia ion–dipol, nu este suficientă pentru a introduce o ordonare a stării lichide. O excepţîe o constituie cazul în care apar legături de hidrogen, caz ce va fi prezentat aparte.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.3.3 Rotirea dipolilor şi potenţiale de interacţie mediate

La distanţe mari sau în mediile cu constantă dielectrică ε mare energia de interacţie este mai mică decât energia termică kT chiar şi pentru orientările cele mai favorabile ale moleculelor. În acest caz moleculele — şi odată cu ele şi momentele lor de dipol — se pot roti mai mult sau mai puţin liber. Orientările relative a două molecule nu sunt însă complet independente datorită existenţei interacţiei dependentă de unghiuri ce face ca, fără a impiedica rotaţia moleculară, să existe o anumită corelaţie între orientările moleculelor apropiate. Se ştie că la echilibru termodinamic probabilitatea de a găsi o stare cu o energie dată este exprimată prin factorul Boltzmann $\exp\left(-u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right)/kT\right)$. Sumând după toate orientările posibile ale celei de a doua molecule vom obţine

$$e^{-u(r,\theta_1)/kT} = \int e^{-u(r,\theta_1,\theta_2,\varphi)/kT} d\Omega / \int d\Omega = < e^{-u(r,\theta_1,\theta_2,\varphi)/kT} > \tag{1.38}$$

unde $d\Omega = \sin\theta_2 d\theta_2 d\varphi$ este unghiul solid elementar asociat orientării moleculei 2. Cum ne interesează cazul în care $u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right)$ este mai mic decât kT, efectuând o dezvoltare în serie a exponenţilor şi reţinând doar primii termeni ai dezvoltării vom avea

$$e^{-u(r,\theta_1)/kT} = 1 - \frac{u\left(r,\theta_1\right)}{kT} + ... = \left\langle 1 - \frac{u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right)}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right)}{kT}\right)^2 - ... \right\rangle, \tag{1.39}$$

sau

$$u\left(r,\theta_1\right) = \left\langle u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right) - \frac{\left(u\left(r,\theta_1,\theta_2,\varphi\right)\right)^2}{2kT} + ... \right\rangle. \tag{1.40}$$

În cazul interacţiei dintre o sarcină şi un dipol un calcul simplu ne conduce la următorul rezultat

$$u\left(r\right) = \left\langle -\frac{Qp\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} - \left(\frac{Qp}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}\right)^2 \frac{\cos^2\theta}{2kT} + ... \right\rangle \approx -\frac{Q^2p^2}{6(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^4} \tag{1.41}$$

dacă $kT > \dfrac{Qp}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}$. Această interacţie este atractivă şi dependentă de temperatură. În cazul interacţiei dipolare, mediind factorul Boltzmann atât după unghiurile θ_2, φ cât şi peste toate valorile lui θ_1 se obţine

$$u\left(r\right) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^6}, \tag{1.42}$$

dacă $kT > \dfrac{p_1 p_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3}$. În obţinerea relaţiei (1.42) s-a folosit expresia (1.35) a energiei de interacţie între doi dipoli în funcţie de orientările lor relative, precum şi egalităţile

$$\left\langle \sin^2\theta_1 \right\rangle \;=\; \left\langle \sin^2\theta_2 \right\rangle = \frac{1}{3},$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\begin{aligned}
\langle \cos^2\theta_1 \rangle &= \langle \cos^2\theta_2 \rangle = \frac{2}{3}, \\
\langle \sin^2\varphi \rangle &= \langle \cos^2\varphi \rangle = \frac{1}{2}, \\
\langle \sin\theta \rangle &= \langle \cos\theta \rangle = \langle \sin\theta\cos\theta \rangle = 0, \\
\langle \sin\varphi \rangle &= \langle \cos\varphi \rangle = \langle \sin\varphi\cos\varphi \rangle = 0.
\end{aligned}$$

Expresia (1.42) a interacţiei mediate peste toate direcţiile cu ajutorul factorului Boltzmann se numeşte interacţia *orientaţională* sau interacţia *Keesom*. Ea este prima interacţie întâlnită până acum dintre cele trei care variază invers proporţional cu puterea a şasea a distanţei şi care, împreună, constituie interacţia *van der Waals*.

Nu este lipsită de importanţă observaţia că energia de interacţie u este legată de energia liberă per particulă şi nu de energia internă per particulă. De fapt, întrucât $U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, se găseşte energia internă per particulă egală cu

$$-\frac{2p_1^2p_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2kTr^6}, \tag{1.43}$$

care este dublul energiei u. În relaţia anterioară s-a presupus că ε nu depinde de temperatură, fapt ce nu este întru totul adevărat. De exemplu, în cazul apei $\frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \approx -1,36$ la $25^0\dot{C}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.4 Polarizarea electrică şi rolul său în interacţiile moleculare

Polarizabilitatea moleculară joacă un rol foarte important în interacţiile moleculare. În mod tacit acesta polarizabilitate a fost acceptată şi până acum deoarece luarea în considerare a constantei dielectrice a mediului ε presupune şi existenţa acestei polarizabilităţi. După cum se ştie, *polarizabilitatea dipolară* α a unei molecule, şi nu numai, înseamnă apariţia la nivel molecular a unui moment de dipol *indus* de catre un câmp electric exterior,

$$\mathbf{p}_{ind} = \alpha \mathbf{E}. \tag{1.44}$$

În multe cazuri direcţia momentului de dipol indus coincide cu direcţia câmpului electric aplicat. În cazul general însă mărimea α trebuie sa fie un tensor de gradul al doilea, real şi simetric. Dacă moleculele sunt nepolare fenomenul de polarizabilitate îşi are originea în deplasarea, sub efectul câmpului exterior, a norului electronic al moleculei în raport cu poziţiile nuclelor pozitive. Daca moleculele prezintă deja momente permanente de dipol, adică sunt polare, pe lângă polarizabilitatea *electronică* apare o polarizabilitate suplimentară ce tine cont de orientarea medie a momentelor permanente de dipol în câmpul exterior.

Dat fiind faptul că la nivel molecular mişcarea electronilor este descrisă de legile mecanicii cuantice, doar un calcul cuantic poate da informaţii asupra ordinului de mărime a polarizabilităţii α. Dacă ne limităm la intensităţi ale câmpului electric de ordinul a $10^7 V/m$ relaţia (1.44) descrie bine o dependenţă liniară a momentului de dipol indus de câmpul extern. Fie un atom de hidrogen aflat în starea fundamentală descrisă de o funcţie de undă $\Psi_{100}(\mathbf{r})$ unde tripletul 100 are semnificaţia $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ (considerând că interacţia cu câmpul electric nu depinde de spinul electronului). Peste interacţia coulombiană din atomul de hidrogen se suprapune interacţia cu câmpul extern care se exprimă printr-un hamiltonian de perturbaţie H' conform relaţiei[§]

$$H' = eEz, \tag{1.45}$$

unde axa z este orientată de-a lungul câmpului $\mathbf{E}$. Starea Ψ_{100} fiind nedegenerată corecţia de ordinul întâi la energie este dată de

$$\mathcal{E}_1^{(1)} = eE \langle \Psi_{100} | z | \Psi_{100} \rangle = eE \int |\Psi_{100}(r)|^2 z d\mathbf{r}. \tag{1.46}$$

Funcţia de undă Ψ_{100} este însă pară la schimbarea $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ (adică $(r, \theta, \varphi) \to (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$). Funcţia $z = r\cos\theta$ este însă impară şi întrega integrală se anulează. Pentru a studia efectul perturbaţiei (1.45) asupra stării descrisă de Ψ_{100} trebuie, aşadar, să considerăm termenul de ordinul al doilea din seria perturbaţiei. Acesta este

$$\mathcal{E}_1^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{\substack{n,l,m \\ n \neq 1}} \frac{|\langle \Psi_{nlm} | z | \Psi_{100} \rangle|^2}{\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_n}. \tag{1.47}$$

[§] *Cf.* B.H.Bransden, C.J.Joachain, *Fizica atomului şi a moleculei*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1998

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Evaluarea exactă a expresiei (1.47) nu este uşor de făcut. Menţionăm doar rezultatul[¶]

$$\mathcal{E}_1^{(2)} = -2,25\,(4\pi\varepsilon_0)\,a_0^3 E^2.$$

Se poate obţine însă o estimare a relaţiei (1.47) înlocuind diferenţele de energie $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_n$ $(n \geq 2)$, întotdeauna negative, prin $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$. Obţinem astfel o limită inferioară pentru $\mathcal{E}_1^{(2)}$

$$\mathcal{E}_1^{(2)} = -e^2E^2 \sum_{\substack{n,l,m \\ n\neq 1}} \frac{|\langle \Psi_{nlm}\,|z|\,\Psi_{100}\rangle|^2}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_1} > -e^2E^2 \frac{1}{\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1} \sum_{\substack{n,l,m \\ n\neq 1}} |\langle \Psi_{nlm}\,|z|\,\Psi_{100}\rangle|^2 . \quad (1.48)$$

În suma din expresia (1.48) se poate renunţa la restricţia $n \neq 1$ pentru că, aşa cum am văzut, $\langle \Psi_{100}\,|z|\,\Psi_{100}\rangle = 0$. Atunci

$$\sum_{n,l,m} |\langle \Psi_{nlm}\,|z|\,\Psi_{100}\rangle|^2 = \sum_{n,l,m} \langle \Psi_{100}\,|z|\,\Psi_{nlm}\rangle\,\langle \Psi_{nlm}\,|z|\,\Psi_{100}\rangle = \left\langle \Psi_{100}\left|z^2\right|\Psi_{100}\right\rangle, \quad (1.49)$$

unde s-a folosit relaţia de completitudine

$$\sum_{n,l,m} |\Psi_{nlm}\rangle\,\langle \Psi_{nlm}| = 1.$$

Dar $\langle \Psi_{100}\,|z^2|\,\Psi_{100}\rangle = \langle z^2\rangle_{100} = a_0^2$, astfel că

$$\mathcal{E}_1^{(2)} > -\frac{8}{3}\,(4\pi\varepsilon_0)\,a_0^3 E^2,$$

a_0 fiind prima rază Bohr, iar $\mathcal{E}_n = -\dfrac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,a_0}\dfrac{1}{2n}$. Energia totală a atomului de hidrogen în câmpul extern E va fi

$$u\,(E) = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_1^{(2)} = \mathcal{E}_1 - \frac{8}{3}\,(4\pi\varepsilon_0)\,a_0^3 E^2. \quad (1.50)$$

Ţinând cont că energia de interacţie dintre un dipol şi câmpul electric este $u = -pE$ (când sunt coliniari), există relaţia

$$p = -\frac{\partial u}{\partial E} \quad (1.51)$$

care, combinată cu relaţia (1.44), conduce la următorul rezultat

$$p = \alpha E = \frac{16}{3}\,(4\pi\varepsilon_0)\,a_0^3 E \quad (1.52)$$

sau

$$\alpha = \frac{16}{3}\,(4\pi\varepsilon_0)\,a_0^3. \quad (1.53)$$

[¶] *Cf.* H.A.Bethe, E.E.Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms*, Springer Verlag, Berlin,1957

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O formă interesantă a expresiei (1.53) este

$$\alpha \approx \frac{4}{\pi}(4\pi\varepsilon_0)\, v, \tag{1.54}$$

unde $v = \dfrac{4\pi a_0^3}{3}$ este volumul atomului de hidrogen corespunzător unei sfere cu raza a_0. Din acest motiv este util să nu se folosească valorile polarizabilităţii în $C^2m^2J^{-1}$ ci valorile mărimii $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ care se exprimă în m^3 . De exemplu, în cazul moleculei de apă, $\alpha/4\pi\varepsilon_0 = 1,48 \times 10^{-30}m^3 = (0,114nm)^3$. De remarcat că raza moleculei de apă este $\approx 0,135\ nm$. Deci, o regulă empirică ne-ar zice că polarizabillitatea electronică (împărţită prin $4\pi\varepsilon_0$) a unui atom sau a unei molecule este de ordinul de mărime al volumului său. Deoarece polarizabilitatea electronică este legată de deplasarea norilor electronici s-a observat că polarizabilitatea unei molecule se poate obţine din sumarea polarizabilităţilor caracteristice legăturilor covalente din moleculă întrucât aici sunt localizati cu predilecţie electronii.

Atomi şi molecule

He	0,20	NH_3	2,3	$CH_2 = CH_2$	4,3
H_2	0,81	CH_4	2,6	C_2H_6	4,5
H_2O	1,48	HCl	2,6	Cl_2	4,6
O_2	1,60	CO_2	2,6	$CHCl_3$	8,2
Ar	1,63	CH_3OH	3,2	C_6H_6	10,3
CO	1,95	Xe	4,0	CCl_4	10,5

Polarizabilităţile legăturilor

Alifatică	$C-C$	0,48	$C-O$	0,60
Aromatică	$C\overset{\cdots}{-}C$	1,07	$C=O$	1,36
	$C=C$	1,65	$C-Cl$	0,74
Alifatică	$C-H$	0,65	$C-Cl$	2,60
	$O-H$	0,73	$C-Br$	3,75

Grupări moleculare

$C-O-H$	1,28	CH_2	1,84
$C-O-C$	1,13	$i-O-i$	1,39
$C-NH_2$	2,03	$i-OH$	1,60

Tabelul 1.1 Polarizabilităţi electronice α_0 ale atomilor, moleculelor, legăturilor şi grupărilor moleculare

(Polarizabilităţile α_0 sunt în unităţi $(4\pi\varepsilon_0)\text{Å}^3$=$(4\pi\varepsilon_0)10^{-30}\text{m}^3$=$1{,}11\times10^{-40}\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$)

Din Tabelul 1.1 se constată că polarizabilitatea metanului CH_4 este de patru ori polarizabilitatea legăturii $C-H$ ($\alpha_{CH_4} = 4\alpha_{C-H}$), iar polarizabilitatea etilenei $CH_2 = CH_2$ este dată de $4\alpha_{C-H} + \alpha_{C=C}$. Această regulă de aditivitate nu mai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

funcţionează în cazul moleculelor cu electroni delocalizaţi, ca benzenul, sau a legăturilor de hidrogen.

Discuţia de până acum s-a referit cu precădere la polarizabilitatea electronică. Am amintit totuşi că o sursă suplimentară pentru momentul indus de dipol o reprezintă şi orientarea medie a momentului permanent al moleculei polare de-a lungul direcţiei câmpului electric. În cazul în care $pE \ll kT$, condiţie ce este îndeplinită practic întotdeauna la temperaturi şi câmpuri normale, valoarea medie a proiectiei lui p este proportională cu intensitatea E a câmpului electric. Apare astfel o contribuţie orientaţională la polarizabilitatea totală a moleculei, pe lângă cea electronică. Astfel,

$$p_{orient} = \left\langle p\cos\theta e^{pE\cos\theta/kT}\right\rangle \approx \frac{p^2E}{kT}\left\langle\cos^2\theta\right\rangle = \frac{p^2}{3kT}E \tag{1.55}$$

şi

$$\alpha_{orient} = \frac{p^2}{3kT}. \tag{1.56}$$

Polarizabilitatea totală a moleculelor polare va fi

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{p^2}{3kT}, \tag{1.57}$$

relaţie cunoscută ca *ecuaţia Debye-Langevin* şi în care α_0 este contribuţia electronică la polarizabilitate. Se pune întrebarea dacă cei doi termeni din ecuaţia Debye-Langevin nu sunt mult diferiţi unul faţă de celălalt în aşa fel încât să se poată neglija unul dintre ei. Un calcul simplu ne arată că o moleculă polară cu momentul permanent de dipol $p = 1D$, la temperatura $T = 300K$, contribuie cu $\alpha_{orient}/4\pi\varepsilon_0 = 8\times10^{-30}m^3$, adică cu o valoare comparabilă cu a polarizabilităţii electronice.

Când am introdus noţiunea de polarizabilitate am vorbit de un câmp electric E. Acesta este un câmp extern faţă de molecula luată în considerare. El poate fi evident un câmp creat de un condensator, dar tot aşa de bine poate fi un câmp electric creat de un ion vecin cu molecula sau de momentul de dipol permanent al unei molecule polare vecine cu molecula dată. În cele două cazuri din urmă care ne interesează îndeosebi, câmpul electric creat de un ion sau de o moleculă polară nu este uniform. El induce în molecula vecină neutră o separare de sarcini electrice astfel încât $p_{indus} = ql = \alpha E$. Pe distanţa l însă câmpul E variază şi se obţine o forţă netă $F = q\Delta E$ unde ΔE este diferenţa valorilor câmpului electric pe distanţa l, adică

$$F = q\Delta E = q\left(\frac{dE}{dr}\right)l = \alpha E\frac{dE}{dr}. \tag{1.58}$$

Energia de interacţie va fi

$$u(r) = -\int F dr = -\frac{1}{2}\alpha E^2. \tag{1.59}$$

Dacă, formal, am considera că energia $u = -pE$ şi $p = \alpha E$ ca în cazul momentelor permanente de dipol am obţine $u = -\alpha E^2$, o valoare de două ori mai mare decât cea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din relaţia (1.59). Diferenţa se explică prin faptul că o parte din energia de interacţie este consumată pentru crearea dipolului indus spre deosebire de cazul în care există dipoli permanenţi.

Energia liberă a perechii ion–dipol indus va fi

$$u(r) = -\frac{(ze)^2 \alpha}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^4} = -\frac{(ze)^2}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^4}\left(\alpha_0 + \frac{p^2}{3kT}\right), \tag{1.60}$$

ţinându-se cont de faptul că valoarea la distanţa r a câmpului creat de un ion este $-ze/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2$. Similar, înlocuindu-se valoarea câmpului creat de un dipol permanent la distanţa r şi unghiul θ faţă de direcţia dipolului $E = p(1+3\cos^2\theta)^{1/2}/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3$, obţinem energia liberă a perechii dipol permanent - dipol indus

$$u(r,\theta) = -\frac{p^2\alpha_0(1+3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6}. \tag{1.61}$$

Pentru valori normale ale lui p şi α_0 mărimea interacţiei (1.61) este prea slabă pentru a orienta reciproc moleculele, aşa cum se întâmplă în cazul interacţiei ion – dipol indus sau dipol permanent – dipol permanent tari. Situaţia este analogă interacţiei slabe dipol permanent – dipol permanent, cu alte cuvinte agitaţia moleculară mediază această interacţie în raport cu toate valorile unghiului θ. Cum media lui $\cos^2\theta$ este $1/3$, expresia (1.61) devine

$$u(r) = -\frac{p^2\alpha_0}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6}. \tag{1.62}$$

Mai general, dacă vom considera două molecule diferite având fiecare momente permanente de dipol p_1 şi p_2 ca şi polarizabilităţile α_{01} şi α_{02}, energia netă dipol - dipol indus se poate scrie

$$u(r) = -\frac{p_1^2\alpha_{02} + p_2^2\alpha_{01}}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6}, \tag{1.63}$$

relaţie ce se numeşte adesea *interacţia Debye* sau *interacţia de inductie.*

Dacă în (1.62) înlocuim polarizabilitatea electronică a moleculei doi cu polarizabilitatea sa orientaţională — numai dacă molecula doi *are* moment permanent de dipol — se obţine din nou expresia energiei Keesom

$$u(r) = -\frac{p_1^2 p_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^6}.$$

I.4.1 Excesul de polarizabilitate

Relaţiile (1.60), (1.62) şi (1.63) sunt bine verificate experimental numai dacă interacţiile au loc în spaţiul liber sau în gaz. În acest caz constanta dielectrică are

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

valoarea 1 sau puţin mai mare decât 1. Într-un mediu condensat, solvent, atât momentele de dipol cât şi polarizabilităţile moleculelor dizolvate se pot modifica. Într-un lichid moleculele sunt practic în contact iar mişcarea unei molecule dizolvate se poate face numai deplasând un volum egal de solvent. Dacă sub acţiunea unui câmp atât molecula dizolvată cât şi moleculele de solvent reacţionează la fel nu poate apărea o forţă netă care să deplaseze molecula dizolvată în raport cu moleculele de solvent. Din acest motiv ceea ce ne interesează este *excesul de polarizabilitate.*

O teorie macroscopică riguroasă legată de excesul de polarizabilitate este imposibil de formulat din cauza complexităţii problemei. De obicei excesul de polarizabilitate este o mărime ce se obţine din experienţă. Se poate însă adopta o procedură neriguroasă care totuşi să poată conduce la interpretări şi analize în acord cu experienţa. Această abordare consideră molecula dizolvată (sau particula mică) drept un mediu dielectric separat de solvent şi având o anumită mărime şi formă. Avantajul acestei abordări constă în faptul că se aproximează proprietăţile electrice ale moleculei prin proprietăţile electrice ale unui corp macroscopic alcătuit din specia moleculară respectivă. Cu alte cuvinte, se extinde noţiunea de constantă dielectrică – ce, riguros, este o proprietate macroscopică a substanţelor – la nivelul unei singure molecule. Deci, o moleculă i va fi considerată ca o sferă dielectrică de rază a_i şi constantă dielectrică ε_i. Este bine ştiut din electrostatică[‖] faptul că o astfel de sferă va fi polarizată într-un câmp E şi va obţine un exces de moment dipolar dat de

$$p_{ind} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}\right)a_i^3 E, \tag{1.64}$$

astfel încât excesul de polarizabilitate în mediul de constantă dielectrică ε va fi

$$\alpha_i = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}\right)a_i^3 = 3\varepsilon_0\varepsilon\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon}\right)v_i, \tag{1.65}$$

unde $v_i = \frac{4}{3}\pi a_i^3$ este volumul molecular presupus sferic. Această expresie ne arată că pentru o sferă dielectrică cu constanta dielectrică ε_i mare aflată în vid (unde $\varepsilon = 1$), polarizabillitatea sa este $\approx 4\pi\varepsilon_0 a^3$, aşa cum s-a obţinut de altfel în cazul unui atom cu un singur electron (vezi expresia (1.53)). A doua observaţie ne zice că, dacă $\varepsilon > \varepsilon_i$, polarizabilitatea este negativă, având drept consecinţă faptul că direcţia momentului indus de dipol este contrară aceleia din spaţiul liber.

[‖] *Cf.* L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Electrodinamica mediilor continue*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.5 Interacţia de dispersie

Toate forţele descrise până acum se puteau explica destul de uşor considerând doar interacţiile electrostatice între moleculele încărcate electric sau care aveau momente permanente de dipol. Este bine stabilit experimental că mai există un tip de forţe care — ca şi în cazul forţelor gravitaţionale — acţionează între toţi atomii sau toate moleculele, chiar dacă sunt complet neutre sau nonpolare, cum ar fi heliul, dioxidul de carbon sau hidrocarburile. Acestea sunt cunoscute sub numele de forţe *London*, forţe de *fluctuaţie de sarcină*, forţe *electrodinamice*, forţe de tip *dipol indus - dipol indus*, dar, cel mai adesea, sub numele de forţe de *dispersie*, întrucât există o legătură cu dispersia luminii în domeniul spectral al vizibilului şi al ultravioletului. Din păcate, această ultimă denumire care, după cum am zis, este cel mai des folosită în literatura de specialitate şi pe care o vom folosi şi noi cu precădere, este poate mai puţin nimerită decât cea de forţe electrodinamice sau dipol indus – dipol indus, care ar scoate în relief fenomenul fizic ce ar explica aceste forţe.

Forţele de dispersie constituie cea de a treia şi poate cea mai importantă contribuţie la forţa van der Waals totală dintre atomi sau molecule şi, deoarece ele există întotdeauna, joacă un rol important în explicarea fenomenelor de adeziune, tensiune superficială, adsorbţie sau a proprietăţilor gazelor, lichidelor sau solidelor cât şi a filmelor subţiri. Ele pot explica coagularea particulelor în lichide cât şi structurile unor macromolecule precum proteinele sau polimerii. Experimental s-au stabilit mai multe trăsături ale acestor forţe:

1) Sunt forţe de rază ceva mai lungă de acţiune, manifestându-se de la distanţe de ordinul a $10nm$ şi coborând până la distanţe interatomice ($\approx 0,2nm$).

2) Pot fi atât atractive cât şi repulsive iar expresia dependenţei de distanţă nu este, în general, o lege de putere simplă.

3) Ele nu numai că ţin împreună moleculele, ci tind să le şi orienteze sau alinieze (dacă nu au simetrie sferică).

4) Interacţia de dispersie între două corpuri este afectată de prezenţa celorlalte corpuri din jur. Această din urmă proprietate se numeşte ne-aditivitate.

Forţele de dispersie sunt de origine cuantică şi cel mai riguros calcul ar trebui să utilizeze teoria electrodinamicii cuantice. Se poate da însă o explicaţie intuitivă şi, desigur, calitativă a acestor forţe. Să considerăm un atom nepolar, de exemplu de heliu. În acest caz, valoarea medie a momentului de dipol este zero totuşi, la orice moment de timp, există un moment de dipol diferit de zero datorit poziţiilor instantanee ale electronilor din jurul nucleului de heliu. Aceste valori instantanee ale momentelor de dipol generează câmpuri electrice care polarizează atomii neutri înconjurători, dând naştere, la nivelul acestora, unor momente de dipol indus. Apar astfel forţe instantanee atractive între atomi, iar media în timp a acestor forţe nu este zero.

Se poate face şi un calcul semicantitativ folosindu-se modelul Bohr al atomului de hidrogen. Considerându-se că electronul se roteşte pe prima rază Bohr, a_0, în jurul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

protonului, există un moment instantaneu de dipol

$$p = a_0 e \tag{1.66}$$

al cărui câmp va polariza un atom neutru vecin dând naştere unei interacţii atractive de tipul dipol indus – dipol indus. Energia de interacţie în vid a acestei atracţii a fost exprimată prin relaţia (1.62) şi, ţinându-se cont de faptul că polarizabilitatea atomului de hidrogen este $\approx 4\pi\varepsilon_0 a_0^3$, se obţine

$$u(r) \approx -p^2\alpha_0/(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 \tag{1.67}$$

şi, în final,

$$u(r) \approx -\alpha_0^2 h\nu/(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6. \tag{1.68}$$

În relaţia (1.66) s-a exprimat raza Bohr, a_0,prin

$$a_0 = e^2/2(4\pi\varepsilon_0)h\nu, \tag{1.69}$$

unde ν este frecvenţa limită a seriei Lyman, iar $h\nu$ corespunde energiei de ionizare a atomului de hidrogen în starea fundamentală, $I = h\nu = 13,6eV$. Folosind teoria perturbaţiilor în mecanica cuantică, London a obţinut, în 1930, o relaţie asemănătoare (până la un factor numeric) cu cea dată de relaţia (1.69), şi anume**

$$u(r) = -\frac{C_{disp}}{r^6} = -\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu/(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 = -\frac{3}{4}\alpha_0^2 I/(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6, \tag{1.70}$$

iar pentru doi atomi diferiţi

$$u(r) = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1+\nu_2)} = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{I_1 I_2}{(I_1+I_2)}, \tag{1.71}$$

I_1 şi I_2 fiind energiile de ionizare pentru cei doi atomi.

Se poate observa că, deşi, în esenţă forţa de interacţie are origine cuantică, fiind determinată de momentele dipolare instantanee, fluctuante ale atomilor neutri, aceasta se manifestă ca o forţă electrostatică. De reţinut, de asemenea, că dependenţa de distanţă a energiei de interacţie de dispersie este tot de tipul $1/r^6$ ca şi în cazul celorlalte două tipuri de interacţie van der Waals (Keesom şi Debye).

Ca şi în alte situaţii, este bine să facem o estimare a energiei de dispersie pentru a vedea dacă aceasta este comparabilă cu celelalte două sau ar putea fi, eventual, neglijată. Să considerăm deci doi atomi sau molecule cu $\alpha_0/4\pi\varepsilon_0 \approx 1,5 \times 10^{-30} m^3$ şi $I = h\nu \approx 2 \times 10^{-18} J$, ceea ce reprezintă un potenţial de ionizare tipic în ultraviolet. Considerând distanţa de contact $r = \sigma \approx 0,3nm$, se obţine $u(\sigma) = -4,6 \times 10^{-21} J \approx 1kT$,adică valoarea energiei de dispersie nu este deloc neglijabilă. Totuşi să ţinem cont că momentele inductoare instantanee, chiar şi pentru atomul de hidrogen în stare fundamentală, sunt de ordinul a $a_0 e \approx 2,4D$ sau mai mari. Pe măsură ce volumul atomilor sau al moleculelor creşte ne aşteptăm să se manifeste interacţii

**Vezi şi B.H.Bransden, C.J.Joachain, *Introducere în Mecanica Cuantică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1995.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai puternice (polarizabilitatea fiind proporţională cu volumul atomic sau cu cel molecular) şi acest lucru face ca, exceptând atomii sau moleculele mici (ca argonul sau metanul care se găsesc în fază gazoasă la presiune şi temperatură normale) moleculele mai mari, precum hexanul sau alte hidrocarburi cu masă moleculară mare, să se afle în stare lichidă sau solidă, menţinute în aceste stări numai de forţele de dispersie. În ceea ce priveşte solidele, acestea sunt cunoscute sub numele de *solide van der Waals* şi sunt caracterizate de legături nedirecţionate, de temperaturi şi calduri latente de topire coborâte. Atomii sau moleculele inerte mici, ca cele de neon, argon sau metan, formează la temperaturi joase structuri cristaline împachetate compact, cu 12 vecini cei mai apropiaţi. După cum s-a discutat mai înainte, energia de reţea ar trebui să fie egală cu $6u(\sigma)$ dacă se ţine cont numai de interacţia cu cei 12 vecini, iar dacă s-ar ţine cont şi de vecinii mai îndepărtaţi se ajunge la $7,22u(\sigma)$. În acest fel *energia molară a reţelei* sau *energia de coeziune* a unui astfel de solid van der Waals ar fi

$$U \approx 7,22N_0 \left[\frac{3\alpha_0^2 h\nu}{4\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 \sigma^6}\right]. \tag{1.72}$$

Dacă luăm în considerare valorile parametrilor din relaţia (1.70) relative la argon, şi anume $\alpha_0/\left(4\pi\varepsilon_0\right) = 1,63 \times 10^{-30} m^3$, $I = h\nu = 2,52 \times 10^{-18} J$, $\sigma = 0,376nm$ se obţine $U \approx 7,7kJ/mol$, adică există o concordanţă excelentă între această valoare şi suma dintre căldurile latente de topire şi vaporizare ale argonului $L_t + L_v \approx 7,7kJ/mol$. În realitate s-au neglijat câteva efecte care însă s-au compensat reciproc, cum ar fi: a) *forţele de repulsie* dintre atomi (ce pot coborî energia de coeziune cu până la 50%); b) alte forţe atractive, cum ar fi cele de tipul dipol indus – dipol indus, dar pentru alte frecvenţe de absorbţie, or interacţii de cuadrupoli sau multipoli fluctuanţi — analoge interacţiei de dispersie — (ce pot ridica energia de coeziune).

În rezumat, cele trei tipuri de interacţii: de *inducţie*, de *orientare* şi de *dispersie*, care, având şi aceeaşi dependenţă invers proporţională cu puterea a şasea a distanţei, alcătuiesc împreună interacţia van der Waals, se pot scrie sub o formă unică

$$\begin{aligned} u_{vdw}(r) &= -C_{vdw}/r^6 = -\left[C_{ind} + C_{orient} + C_{disp}\right]/r^6 \\ &= -\left[\left(p_1^2\alpha_{02} + p_2^2\alpha_{01}\right) + \frac{p_1^2 p_2^2}{3kT} + \frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}h\nu_1\nu_2}{2\left(\nu_1+\nu_2\right)}\right]/\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 r^6. \end{aligned} \tag{1.73}$$

În Tabelul 1.2 se pot urmări contribuţiile celor trei interacţii la energia van der Waals netă. Analizând valorile prezentate în tabel se pot observa anumite proprietăţi ale interacţiilor van der Waals. O primă observaţie este aceea că *forţele de dispersie* domină. Cu excepţia moleculelor polare mici, forţele de dispersie sunt mai mari decât forţele de inducţie şi de orientare. În cazul interacţiei dintre două molecule diferite, dintre care una nu este polară, interacţia de dispersie e mult mai mare decât interacţia de inducţie. Din nou cu excepţia apei, valorile calculate se potrivesc bine cu valorile obţinute din experienţă. Coeficientul van der Waals C_{vdw} al interacţiei între două molecule diferite $X - Y$ se află adesea între valorile coeficienţilor ce corespund interacţiilor $X - X$ şi $Y - Y$, fiind apropiat de media geometrică a acestor din urmă coeficienţi (excepţie—apa). După cum se poate observa uşor interacţia netă $H_2O - CH_4$ este mai mică decât oricare dintre interacţiile H_2O–H_2O sau CH_4–CH_4. Acest

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fapt constituie unul din motivele pentru care molecule nepolare nu se amestecă cu apa, ci se separă în două faze distincte. Astfel de substanţe se numesc *hidrofobe*, iar solubilitatea lor scăzută în apă precum şi tendinţa de a se separa în faze distincte constituie *efectul hidrofob.*

Întreaga discuţie de până acum s-a bazat pe o extrapolare a calculelor lui London privitoare la interacţia între doi atomi de hidrogen. Există însă două neajunsuri ale teoriei lui London şi anume: se presupune că atomii sau moleculele au un singur potenţial de ionzare, iar interacţia este considerată în vid, nu şi într-un solvent.

Molecula		p *masurat* (D)	$\frac{\alpha_0}{4\pi\varepsilon_0}$ *masurat* ($10^{-30} m^3$)	$\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ *calculat din* $\alpha=\alpha_0+\frac{p^2}{3kT}$ ($10^{-30} m^3$)
CCl_4	*Tetraclorura de carbon*	0	10,5	10,5
C_6H_6	*Benzen*	0	10,3	10,3
$CHCl_3$	*Cloroform*	1,06	8,2	17,5
H_2O	*Apa*	1,85	1,5	29,7
$(CH_3)_2CO$	*Acetona*	2,85	6,4	73,4
CH_3OH	*Metanol*	1,69	3,2	26,8
C_2H_5OH	*Etanol*	1,69	5,2	28,8
$n-C_6H_{13}OH$	*Hexanol*	1,69	12,5	36,1
C_6H_5OH	*Fenol*	1,45	11,2	26,4

Tabelul 1.2 Valorile polarizabilităţilor totale ale câtorva molecule

În 1963 McLachlan a reuşit să formuleze o teorie generalizată a forţelor van der Waals, care include într-o singură formulă forţele de inducţie, orientare şi dispersie, şi care ţine cont de asemenea de situaţia în care interacţiile au loc într-un mediu solvent. Vom prezenta pe scurt formula obţinută de McLachlan şi consecinţele ei[††]

$$u(r) = -\frac{3kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\frac{\alpha_1(i\nu_0)\,\alpha_2(i\nu_0)}{\varepsilon_3^2(i\nu_0)} - \frac{6kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha_1(i\nu_n)\,\alpha_2(i\nu_n)}{\varepsilon_3^2(i\nu_n)}, \qquad (1.74)$$

unde $\alpha_1(i\nu_n)$ şi $\alpha_2(i\nu_n)$ sunt polarizabilităţile moleculelor 1 şi 2 aflate într-un mediu cu constanta dielectrică $\varepsilon_3(i\nu_n)$, toate calculate la frecvenţele

$$\nu_n = (2\pi kT/h) \times n, \qquad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \qquad (1.75)$$

[††]McLachlan A.D. Proc.R.Soc.Lond.Ser.**A 202**, 224-243 (1963); Mol.Phys. **6**, 423-427 (1963).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mărimea $2\pi kT/h$ este de ordinul lui $4 \times 10^{13} Hz$ atunci când $T = 300K$. Deşi apariţia mărimii $i = \sqrt{-1}$ pare să indice existenţa unor valori imaginare în expresia (1.74), în fapt mărimile $\alpha(i\nu_n)$ şi $\varepsilon(i\nu_n)$ sunt reale. De exemplu, pentru o moleculă cu o singură frecvenţă de absorbţie (frecvenţă de ionizare) ν_I, dependenţa polarizabilităţii de frecvenţă, în modelul simplu de oscilator armonic, este dată de relaţia

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 / \left[1 - (\nu/\nu_I)^2\right]. \tag{1.76}$$

Deoarece cele mai multe frecvenţe de absorbţie sunt în regiunea de ultraviolet a spectrului ($\nu_I \approx 3 \times 10^{15} Hz$) valoarea polarizabilităţii α pentru frecvenţe până în vizibil, inclusiv, ($\nu_{viz} \approx 5 \times 10^{14} Hz$) este practic egală cu α_0 fiindcă $(\nu_{viz}/\nu_I)^2 \ll 1$.

În cazul în care moleculele posedă şi moment permanent de dipol p apare şi contribuţia orientaţională la polarizabilitate dată de

$$\alpha_{orient}(\nu) = \frac{p^2}{3kT(1 - i\nu/\nu_{rot})}, \tag{1.77}$$

unde ν_{rot} reprezintă o frecvenţă tipică de rotaţie a moleculei, de obicei în domeniul infraroşu al spectrului ($\nu_{rot} \approx 10^{11} Hz$). Atunci polarizabilitatea totală a unei molecule în spaţiul liber ca funcţie de $i\nu_n$ va fi

$$\alpha(i\nu_n) = \frac{p^2}{3kT(1 + \nu_n/\nu_{rot})} + \frac{\alpha_0}{1 + (\nu_n/\nu_I)^2}, \tag{1.78}$$

care, după cum bine se vede, este o mărime *reală*. Mai mult, la frecvenţa $\nu_0 = 0$ aceasta se reduce la expresia Debye - Langevin (1.57)

$$\alpha(0) = \frac{p^2}{3kT} + \alpha_0.$$

În formula lui McLachlan (1.74) putem analiza separat termenul de frecvenţă zero şi termenii din sumă ce corespund valorilor $n = 1, 2, 3, ...$

Astfel,

$$u(r)_{\nu=0} = -\frac{3kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\alpha_1(0)\alpha_2(0) = -\frac{3kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}\left[\frac{p_1^2}{3kT} + \alpha_{01}\right]\left[\frac{p_2^2}{3kT} + \alpha_{02}\right] \tag{1.79}$$

care include energiile de interacţie orientaţională (Keesom) cât şi de inducţie (Debye). Trebuie să observăm că în expresia (1.79) s-a considerat că valoarea constantei dielectrice a mediului este 1 şi nu depinde de frecvenţă, aşa cum este în cazul spaţiului liber sau al unui gaz rarefiat.

Suma după termenii de frecvenţă diferită de zero (adică pentru $n = 1, 2, 3, ...$) nu se poate calcula exact. În multe cazuri, la temperatură normală, se poate utiliza o formulă aproximativă derivată din expresia (1.74). Trebuie mai întâi să ţinem cont de faptul că $\nu_{n=1} \approx 4 \times 10^{13} Hz$ este mult mai mare decât frecvenţele de rotaţie ν_{rot}, astfel încât numai polarizabilitatea electronică poate contribui la sumă. În al doilea rând, se poate ţine seama de faptul că $\nu_{n=1}$ este mult mai mic decât ν_I şi deci în jurul lui ν_I valorile lui ν_n sunt foarte numeroase, formând un spectru aproape continuu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(pentru $\nu_I = 3 \times 10^{15} Hz$ trebuie utilizate pentru n valori de ordinul a 100 pentru a avea aceeaşi valoare ν_n). Aşadar se poate aproxima suma $\sum$ după frecvenţe discrete printr-o integrală conform schemei

$$kT \sum_{n=1}^{\infty} \longrightarrow \hbar \int_{\nu_I}^{\infty} d\nu, \tag{1.80}$$

unde s-a ţinut cont de faptul că din relaţia (1.75) există $dn = \left(\frac{h}{2\pi kT}\right) d\nu$. Se obţine atunci contribuţia de frecvenţă diferită de zero la expresia energiei de interacţie

$$u(r)_{\nu>0} = -\frac{6\hbar}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \int_{\nu_I}^{\infty} \alpha_1(i\nu)\, \alpha_2(i\nu)\, d\nu. \tag{1.81}$$

În fine, folosindu-se exprcsia polarizabilităţii electronice $\alpha_0 / \left[1 + (\nu/\nu_I)^2\right]$ şi utilizându-se integrala definită

$$\int_0^{\infty} \frac{dx}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2ab(a+b)},$$

se obţine

$$u(r)_{\nu>0} \approx -\frac{3\alpha_{01}\alpha_{02}}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_{I1}\nu_{I2}}{(\nu_{I1} + \nu_{I2})} \tag{1.82}$$

relaţie care reaminteşte formula obţinută de London. Semnul $\approx$ ia în considerare faptul că în relaţia (1.81) s-a extins integrala peste tot intervalul, de la $\nu = 0$ la infinit.

S-a amintit faptul că în teoria London asupra forţelor de dispersie nu se ţinea seama de proprietăţile dielectrice ale mediului solvent. Formula McLachlan se poate transcrie foarte uşor în cazul în care interacţia moleculară are loc într-un mediu solvent de constantă $\varepsilon_3(\nu)$, folosindu-se expresia excesului de polarizabilitate, şi anume

$$\alpha_1(\nu) = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3(\nu) \left(\frac{\varepsilon_1(\nu) - \varepsilon_3(\nu)}{\varepsilon_1(\nu) + 2\varepsilon_3(\nu)}\right) a_1^3, \tag{1.83}$$

şi o relaţie similară pentru $\alpha_2(\nu)$. Se găseşte imediat că

$$u(r)_{\nu=0} = -\frac{3kTa_1^3a_2^3}{r^6} \left(\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right) \left(\frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_2(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right) \tag{1.84}$$

şi

$$u(r)_{\nu>0} = -\frac{6\hbar a_1^3 a_2^3}{r^6} \int_0^{\infty} \left(\frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + 2\varepsilon_3(i\nu)}\right) \left(\frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + 2\varepsilon_3(i\nu)}\right) d\nu. \tag{1.85}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a evalua expresia (1.84) şi a efectua – măcar numeric – integrala din (1.85) ar trebui să ştim dependenţa funcţională $\varepsilon(\nu)$. Se poate utiliza formula obţinută în 1958 de Von Hippel

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \left(n^2 - 1\right) / \left[1 - (\nu/\nu_e)^2\right] \tag{1.86}$$

sau

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \left(n^2 - 1\right) / \left[1 + (\nu/\nu_e)^2\right] \tag{1.87}$$

unde n este indicele de refracţie al mediului, aproximativ egal cu $\sqrt{\varepsilon(\nu_{vizibil})}$. Se obţine atunci

$$u(r)_{\nu>0} = -\frac{\sqrt{3}h\nu_e a_1^3 a_2^3}{2r^6} \frac{\left(n_1^2 - n_3^2\right)\left(n_2^2 - n_3^2\right)}{\sqrt{n_1^2 + 2n_3^2}\sqrt{n_2^2 + 2n_3^2}\left[\sqrt{n_1^2 + 2n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + 2n_3^2}\right]}. \tag{1.88}$$

În expresia (1.88) s-a presupus că toate mediile au aceeaşi frecvenţă ν_e. Dacă ne interesează interacţia dintre două molecule identice (de tipul 1) în mediul 3, există relaţia

$$u(r) = u(r)_{\nu=0} + u(r)_{\nu>0} \approx -\left[3kT\left(\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + 2\varepsilon_3(0)}\right)^2 + \frac{\sqrt{3}h\nu_e}{4}\frac{\left(n_1^2 - n_3^2\right)^2}{\sqrt{\left(n_1^2 + 2n_3^2\right)^3}}\frac{a_1^6}{r^6}\right]. \tag{1.89}$$

Analizându-se expresia (1.89) se desprind unele concluzii cu privire la forţele van der Waals într-un solvent. Deoarece $h\nu_e \gg kT$, contribuţia forţei de dispersie ($\nu > 0$) este mai mare decât contribuţia dipolară ($\nu = 0$). Cu atât mai mult se întâmplă acest lucru dacă mediul 3 este spaţiul liber. Dacă indicele de refracţie al mediului n_3 este apropiat de indicele n_1 interacţia se reduce mult. În cazul în care $n_1 = 1,5$ iar $n_3 = 1,4$ reducerea este de 32 ori faţă de cazul $n_1 = 1,5$ iar $n_3 = 1,0$.

Când interacţia dintre molecule diferite se face într-un al treilea mediu, aceasta poate fi atât atractivă cât şi repulsivă. Cel din urmă caz apare atunci când n_3 are o valoare cuprinsă între n_1 şi n_2. Dacă mediul 3 ar fi spaţiul liber, atunci $n_3 = 1$ — întotdeauna mai mic decât orice valoare n_1 sau n_2. Rezultă că în spaţiul liber orice interacţie este atractivă. Tot atractivă este *totdeauna* interacţia între două molecule identice.

Nici formula lui London, nici expresia mai generală datorită lui McLachlan nu ţin cont de asimetria moleculelor sau, mai corect zis, consideră de fapt că toate moleculele au simetrie sferică. Dacă în cazul atomilor acest lucru poate fi considerat ca o aproximaţie bună a realităţii, sunt multe molecule pentru care această aproximaţie nu mai poate fi acceptată. În anumite situaţii deviaţia formei moleculare de la o sferă este atât de puternică încât, în stare condensată, se pot obţine faze puternic anizotrope, aşa cum sunt binecunoscutele faze de cristal lichid. Deşi atracţia van der Waals anizotropă nu este singură responsabilă de existenţa fazelor anizotrope, ea poate juca totuşi un rol important. Polarizabilităţile electronice ale legăturilor covalente, ce reprezintă o măsură a răspunsului norului electronic la aplicarea unui câmp extern, sunt de regulă anizotrope. Astfel, polarizabilitatea longitudinală a legăturii $C - H$ (adică paralelă cu direcţia $C - H$) este $\alpha_{\parallel}/4\pi\varepsilon_0 \approx 0,79 \times 10^{-30} m^3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar polarizabilitatea perpendiculară $\alpha_\perp/4\pi\varepsilon_0 \approx 0,58 \times 10^{-30}m^3$. Valoarea medie va fi $\frac{1}{3}(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp)/4\pi\varepsilon_0 \approx 0,65 \times 10^{-30}m^3$. În consecinţă, interacţia de dispersie va fi *anizotropă*. În lichide nepolare acest efect nu este prea important din cauza rotaţiei rapide a moleculelor faţă de axele ce corespund momentelor de inerţie cele mai mari, şi atunci doar polarizabilitatea *medie* este cea care contează. În solide sau în cristale lichide, unde aceste rotaţii sunt mai mult împiedicate, forţele de atracţie anizotrope pot juca un rol de seamă în procesul de ordonare a sistemului.

O altă caracteristică a forţelor de dispersie van der Waals pe care nici teoria London, nici McLachlan nu o pune în evidenţă este aceea că interacţia nu se sumează după perechi, mai exact spus, nu este *aditivă*. Interacţia între două molecule este afectată, de regulă întărită, de prezenţa în apropiere a altor molecule. În acest fel interacţia totală într-un sistem este diferită de cea obţinută prin sumarea tuturor interacţiilor între perechi, mergând până la o diferenţă de 20%.

În fine, o a treia caracteristică demnă de amintit este dată de *efectul de retardare*. Dacă ne reamintim că explicaţia intuitivă a interacţiei de dispersie lua în considerare faptul că valoarea instantanee a unui moment de dipol atomic sau molecular induce un alt moment într-o moleculă vecină, câmpul reflectat de acesta din urmă interacţionează cu momentul instantaneu inductor. În acest mecanism se înţelegea în mod tacit că interacţia se face instantaneu. În relitate va exista un interval de timp de ordinul a $2r/v$, unde v este viteza luminii ($v = c$ în vid, sau $v = c/n$ dacă interacţia are loc într-un solvent cu indicele de refracţie n). Acest timp, numit timp de *retardare*, face ca interacţia reflectată de molecula vecină să găsească momentul inductor într-o altă pozitie, în aşa fel încât interacţia să fie mai slabă. Dacă timpul de retardare este de ordinul perioadei medii de fluctuaţie a momentelor instantanee (de exemplu, de ordinul perioadei de rotaţie a electronului într-un atom de hidrogen — în modelul Bohr) atunci nu va mai exista o corelaţie între momentul inductor şi câmpul reflectat. Un rezultat imediat al acestui efect de retardare constă în faptul că interacţia va scădea cu distanţa mai repede decât $1/r^6$. Se poate ajunge, în vid, la o dependenţă $1/r^7$ dacă $r > 100nm$ sau la valori mai mici ale lui r într-un mediu cu $n > 1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.6 Legătura de hidrogen

Interacţiile fizice analizate până în prezent pot să explice mai mult decât calitativ majoritatea proprietăţilor lichidelor sau solidelor în care aceste interacţii sunt prezente. În cazul concret al apei (în stare lichidă sau solidă), dar şi al altor câteva substanţe în stare lichidă apar anomalii puternice ale proprietăţilor amintite mai sus. Cazul apei este cel mai important din cel puţin două motive: 1) în acest caz anomaliile sunt poate cele mai pronunţate; 2) apa este cel mai important lichid de pe Pământ. Deşi masa moleculară a apei este mică, această substanţă are temperatura de topire şi de fierbere neobişnuit de ridicate precum şi o căldură latentă de vaporizare mare. Deoarece în cazul apei nu se poate vorbi nici de legăturile coulombiene puternice din cristalele ionice, nici de legături metalice (în esenţă covalente), trebuie să ne imaginăm şi alt tip de legătură în afara legăturii van der Waals.

În cazul apei s-au observat încă două anomalii. Prima, binecunoscută, se referă; la faptul că densitatea maximă a apei se află în faza lichidă, la 4^oC, iar la îngheţare are loc o creştere bruscă a volumului specific. A doua anomalie se referă la faptul că în starea solidă apa are o constantă dielectrică statică mai mare decât a fazei lichide. În timp ce în cazul tuturor substanţelor polare în fază solidă, constanta deielectrică statică coboară rapid până la valori apropiate de aceea la frecvenţă mare (aproximativ egala cu n^2, unde n este indicele de refracţie), în cazul apei constanta dielectrică creşte brusc şi prezintă chiar şi o substanţială anizotropie (Fig.1.4). Comportarea normală a constantei dielectrice a unor substanţe, altele decât apa, are o explicaţie foarte simplă: prin solidificare, rotaţia moleculelor este blocată iar polarizabilitatea orientaţională practic se anulează, rămânând fireşte numai polarizabilitatea electronică. Este de presupus că şi în cazul gheţii rotaţia moleculelor să fie împiedicată şi atunci trebuie să căutăm un alt mecanism care să ducă la creşterea constantei dielectrice, adică un mecanism care să explice apariţia unei polarizări mari în câmp electric. Această polarizare fiind suplimentară şi mult mai mare decâ polarizarea norilor electronici, trebuie pusă pe seama unei deplasări de sarcină ionică. Expunerea de mai sus ne sugerează că pentru a înţelege secretele apei lichide trebuie să lămurim mai întâi proprietăţile gheţii.

Primul lucru ce ar trebui făcut ar fi să se măsoare distanţele dintre atomi în cristalul de gheaţă (Fig.1.5). Aceste măsurări se pot face prin difracţie de raze X sau de neutroni şi se constată că există două distanţe între atomul de oxigen şi atomul de hidrogen (protonul). O distanţă *intra*moleculară $O-H$ cu valoarea în jurul a $0,10nm$, tipică legăturii covalente, dar şi o distanţă *inter*moleculară $O--H$ de $0,176nm$, mult mai mică decât $0,26nm$ cât ar rezulta din sumarea razelor van der Waals, dar totuşi mai mare decât distanţa covalentă ($0,10nm$). Se poate vorbi deci de un tip nou de legătură, $O--H$, *legătura de hidrogen*. Cu alte cuvinte, în cazul gheţii, între doi atomi de oxigen se află un atom de hidrogen însă asimetric plasat faţă de mijlocul distanţei $O-O$. Deşi această legătură de hidrogen poate apărea şi între alte perechi de atomi electronegativi (de exemplu, O, N, F şi Cl) în cazul apei este mai important faptul că legăturile de hidrogen sunt direcţionate (cu unghiul tetraedric de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\approx$ 109 grade) conducând la o structură tetraedrică în care fiecare moleculă de apă este înconjurată de alte 4 molecule de apă. Dacă ne reamintim că în cazul solidelor van der Waals împachetarea maximă corespundea situaţiei în care o moleculă este înconjurată de alte 12 molecule, se poate vedea că structura gheţii este foarte afânată.

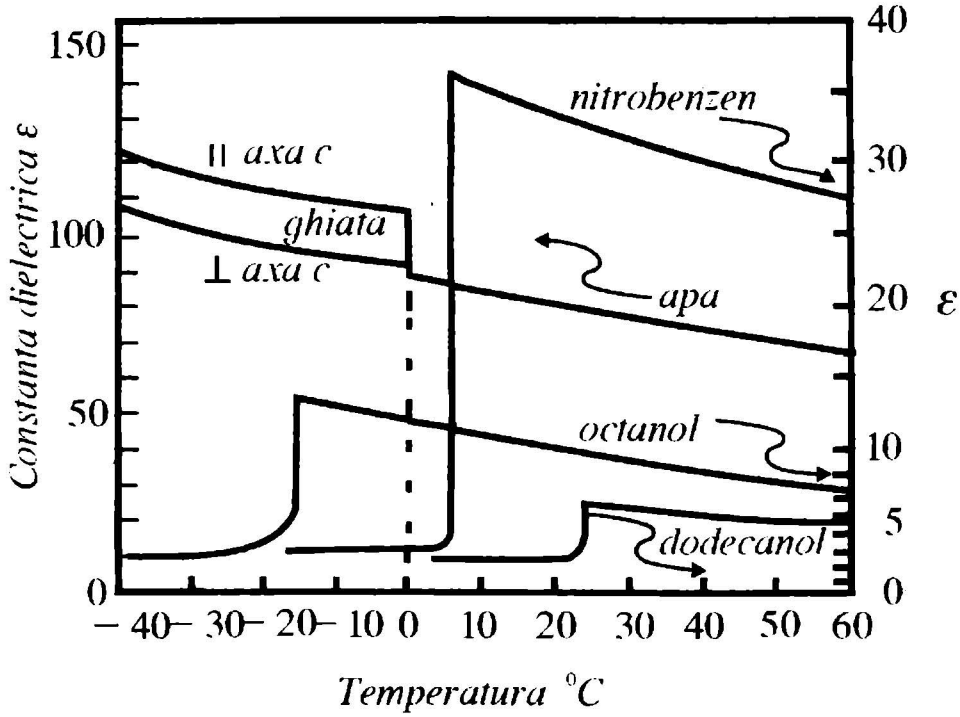


Fig.1.4 Constanta dielectrică a apei în comparaţie cu a altor substanţe.

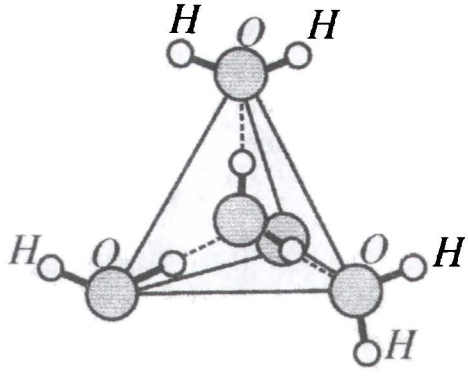


Fig.1.5 Structura gheţii.

Distrugerea reţelei cristaline conduce la ruperea câtorva legături de hidrogen astfel încât, în faza lichidă, numărul mediu de molecule ce înconjură o moleculă dată trece de 5. În acest fel creşte densitatea lichidului. După 4^oC densitatea începe iarăşi să scadă fiindcă,deşi numărul mediu de molecule creşte, distanţele medii dintre molecule se măresc mai mult. Faptul că niciodată nu se atinge împachetarea maximă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu 12 molecule ne indică existenţa unei "structuri" tridimensionale chiar şi în fază lichidă, sau, altfel zis, ne indică existenţa unei ordini locale de rază mai lungă decât în cazul altor lichide. Apa - ca şi alte câteva lichide - poartă numele de *lichide asociate.*

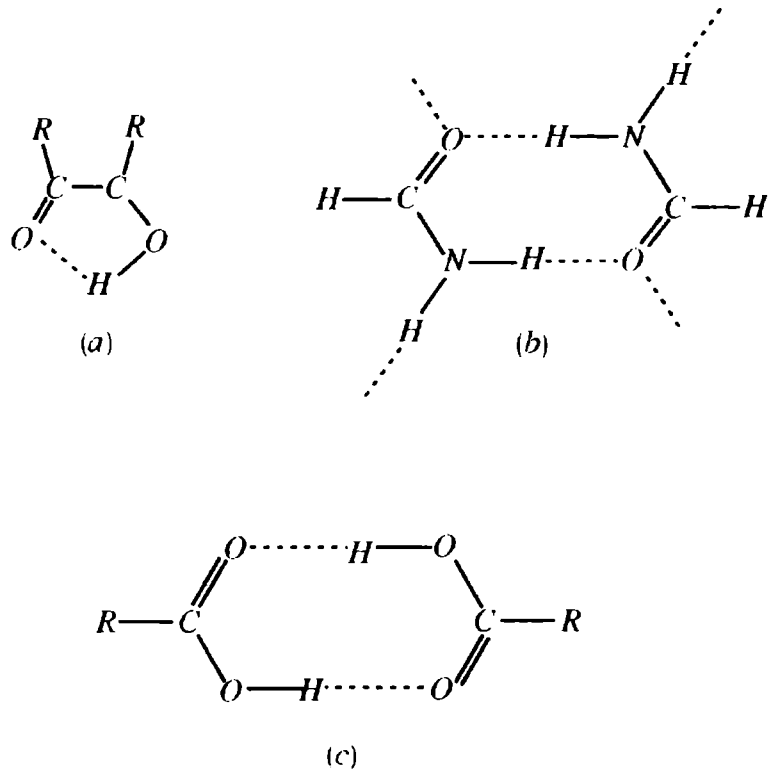


Fig.1.6 Legături de hidrogen inter şi intra moleculare.

Tăria celor mai multe legături de hidrogen este între 10 şi 40 kJ/mol, adică mult mai tari decât legăturile van der Waals ($\approx 1kJ/mol$), dar mult mai slabe decât legăturile covalente sau ionice ($\approx 500kJ/mol$). În Fig.1.6 se vede că legăturile de hidrogen pot apărea atât intermolecular cât şi intramolecular. Ele pot exista chiar şi atunci când moleculele pe care le leagă nu sunt polare. Au, de asemenea, un rol important în sistemele macromoleculare sau biologice, cum ar fi proteinele, legând diferite segmente din interiorul moleculelor, sau în moleculele acizilor nucleici realizând coeziunea elicei duble. În sisteme macromoleculere se poate vorbi de *polimerizare prin punţi de hidrogen.*

În cazul apei, direcţionalitatea legăturilor de hidrogen provine din faptul că structura de echilibru a moleculei de apă se poate explica prin existenţa a 4 orbitali hibrizi sp^3 asociaţi subpăturii $2p$ a atomului de oxigen. Doi orbitali incompleţi participă la legăturile cu doi atomi de hidrogen, iar ceilalţi doi, compleţi, generează o densitate crescută de sarcină negativă pe direcţiile pe care ei le definesc. Norul electronic $1s$ al atomului de hidrogen cu simetrie sferică este acum puternic distorsionat, legătura covalentă $O-H$ realizându-se prin creşterea densităţii electronice între O şi H. În această situaţie capetele din partea H a legăturii $O-H$ rămân pozitive faţă de restul moleculei. În acest fel se poate imagina o distribuţie a sarcinii electrice în molecula de apă conformă cu schema prezentată în Fig.1.7.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se poate înţelege clar acum de ce, în cazul apei, legăturile de hidrogen sunt puternic direcţionate: regiunea încărcată pozitiv a unei molecule se orientează către regiunea negativă a unei molecule vecine.

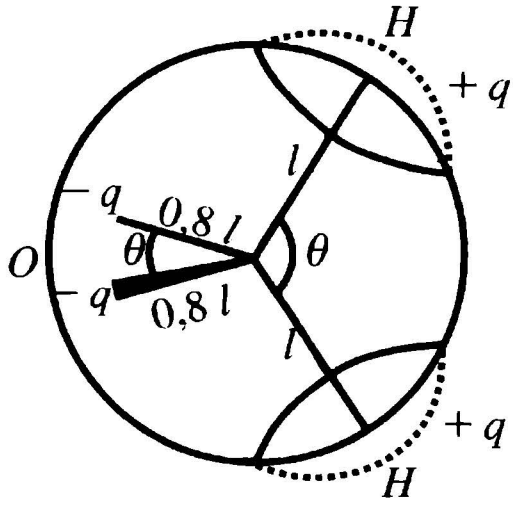


Fig.1.7 Modelul moleculei de apă

Este interesant de observat că, în timp ce în cazul interacţiei covalente obişnuite legătura se realizează prin creşterea unei sarcini negative între sarcini pozitive (nuclee sau miezuri ionice), legătura de hidrogen se realizează printr-o sarcină pozitivă (protonul) plasată între sarcini negative (nori electronici). Aşa se explică de ce numai hidrogenul poate crea astfel de legături. El este singurul atom al cărui ion pozitiv are o rază foarte mică în comparaţie cu ceilalţi ioni.

Deci, subliniem faptul că proprietăţile neobişnuite ale apei provin nu atât din existenţa legăturii de hidrogen, cât din coordonarea tetraedrică a moleculelor de apă. Suntem în măsură acum să dăm o explicaţie calitativă constantei dielectrice mari a gheţii. Să considerăm în special valoarea lui $\varepsilon_{\|}$. Ea ne dă răspunsul cristalului de gheaţă la aplicarea unui câmp electric pe o direcţie C_3 (adică direcţia sus — jos în Fig.1.5). Dacă ne imaginăm un lanţ de molecule pe această direcţie vom avea o succesiune de legături $O-H--O-H--O-H--$. Printr-unul din vârfurile din baza tetraedrului trece un lanţ paralel, dar cu o succesiune inversată. Aplicarea unui câmp electric pe această direcţie face ca cel puţin o parte din protoni să basculeze dintr-o poziţie într-alta dând naştere unei polarizări de volum puternice care se manifestă prin apariţia unei densităti de sarcină pe suprafeţele cristalului. La topire, structura cristalină se strică şi fenomenul de hopping sau basculare (pentru că ar fi echivalent cu o rotaţie bruscă de 180°) este mult diminuat, apărând în schimb rotaţia obişnuită a moleculelor şi, deci, răspunsul paraelectric normal.

Din punct de vedere experimental, atunci când două molecule pot interacţiona prin mai multe mecanisme simultan, este dificil de făcut o delimitare între diferitele energii de interacţie. Se pot face totuşi analize comparative între molecule cu mase moleculare asemănătoare. Mărimea ce reprezintă o măsură a forţelor de coeziune care ţin moleculele legate în fază condensată este temperatura de fierbere (desigur, măsurată la aceeşi presiune de $1atm$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Molecula		Masa moleculara	Momentul de dipol (D)	Punctul de fierbere (C)
Etan	CH_3CH_3	30	0	− 89
Formaldehida	$HCHO$	30	2,3	− 21
Metanol	CH_3OH	32	1,7	64
n − Butan	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58	0	− 0,5
Acetona	$CH_3CO\,CH_3$	58	3,0	56,5
Acid acetic	CH_3COOH	60	1,5	118
n − Hexan	$CH_3(CH_2)_4CH$	86	0	69
Etil − propil − eter	$C_5H_{12}O$	88	1,2	64
1 − Pentanol	$C_5H_{11}OH$	88	1,7	137

Tabelul 1.3 Temperaturile de fierbere depind de tipul interacţiilor dintre molecule

În Tabelul 1.3 sunt prezentate trei grupuri de molecule deosebite între ele prin masele moleculare. În cadrul fiecărui grup există o specie de molecule nepolare ce interacţionează numai prin forţele de dispersie, o specie de molecule polare la a căror interacţie de dispersie se adaugă şi interacţiile Keesom şi Debye precum şi o specie de molecule polare care, în plus, interacţionează şi prin legături de hidrogen.

În cazul primului grup se vede clar că interacţiile Keesom şi Debye aduc o contribuţie importantă la energia de coeziune; în cazul metanolului punţile de hidrogen duc la o creştere accentuată a energiei de coeziune, deşi momentul de dipol al metanolului este mai mic decât al formaldehidei.

Acelaşi lucru se poate vedea şi în cel de al doilea grup. Se observă că momentul de dipol al acidului acetic este jumătate din cel al acetonei.

În cel de al treilea grup, contribuţiile Keesom şi Debye sunt neglijabile faţă de contribuţia forţei de dispersie. Acest fapt poate fi uşor explicat dacă ne reamintim că interacţia de dispersie este proporţională cu produsul (în acest caz pătratul) polarizabilităţilor. Acestea, la rândul lor, sunt proporţionale cu volumul molecular. Chiar şi în acest grup interacţia prin legături de hidrogen conduce la o creştere substanţială a energiei de coeziune.

Până acum am discutat trăsăturile interesante ale legăturii de hidrogen, făcând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o analiză a proprietăţilor deosebite pe care le are apa (fie în fază lichidă, fie în fază solidă). Două dintre aceste proprietăţi sunt remarcabile, şi anume: tăria interacţiei, intermediară faţă de interacţia covalentă şi cea van der Waals, şi direcţionalitatea legăturii de hidrogen. Dacă prima proprietate enunţată este generală, cea de a doua se poate aplica numai apei sau a altor câtorva lichide. Foarte interesant este cazul când nu avem apă pură, ci un sistem în care apa joacă fie rol de solvent, fie de solvit. Într-adevăr, puternica tendinţă a moleculelor de apă de a forma legături tetraedrice unele cu altele este împiedicată atunci când ele se găsesc în vecinătatea unor molecule nepolare, cu care nu formează punţi de hidrogen (de exemplu, alcani, hidrocarburi, fluorocarburi, sau atomi inerţi). Pierderea unor astfel de legături micşorează energia de coeziune, deci este nefavorabilă. În cazul în care moleculele de solvit sunt mici, moleculele solventului (apa) pot să le înconjure cu legături tetraedrice. Această reorientare dă naştere fenomenului *solvatării hidrofobe* (sau al *hidratării hidrofobe*). Deoarece interacţia de dispersie dintre o moleculă de apă şi una de hidrocarbură, considerată ca fiind singura posibilă în vid sau în gaz rarefiat, nu este practic diferită de aceea dintre două molecule de apă sau două molecule de hidrocarbură, existenţa legăturilor de hidrogen (caracterizate de o energie mult mai mare decât aceea de dispersie) ar conduce la o puternică solvatare a moleculelor hidrofobe. În realitate lucrurile nu stau deloc aşa, întrucât solvatarea hidrofobă presupune o ordonare masivă a moleculelor de apă în jurul moleculelor hidrofobe, fapt ce ar implica o scădere puternică a entropiei sistemului. Cu alte cuvinte, această solvatare, deşi favorizată energetic, este defavorabilă din punct de vedere entropic, altfel spus, este împiedicată de agitaţia moleculară. S-a constatat că energia liberă de transfer a moleculelor de n-butan din faza de butan lichid în apă se poate împărţi astfel

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -4,3 + 28,7 = +24,5 kJ/mol \qquad (1.90)$$

ceea ce ne arată că de fapt tocmai termenul entropic dă caracterul hidrofob al interacţiei. Acest *efect hidrofobic* se manifestă prin *nemiscibilitatea* cu apa a substanţelor enumerate mai înainte sau, invers, prin nemiscibilitatea apei introdusă în astfel de substanţe. În plus, *suprafeţele hidrofobe* nu sunt udate de apă. Atunci când aceasta vine în contact cu astfel de suprafeţe ea se strânge în picături de formă lenticulară cu un unghi de contact foarte mare. În momentul în care moleculele hidrofobe dispersate în apă se strâng unele către altele, apa din jurul lor exercită un fel de presiune asimilată cu a creştere a interacţiei atractive. De exemplu, energia de interacţie van der Waals între două molecule de metan în contact în vid este de $-2,5 \times 10^{-21} J$, în timp ce în apă aceasta ajunge la $-14 \times 10^{-21} J$. Merită subliniat faptul că în apă forţele van der Waals singure ar trebui să fie mai mici decât în cazul în care interacţia dintre cele două molecule de metan ar avea loc în vid. Această contribuţie suplimentară la energia de interacţie se mai numeşte şi *interacţie hidrofobă*.

În contrast cu atracţia puternică exercitată între moleculele sau grupările hidrofobe, există molecule sau grupări moleculare care au o mare solubilitate în apă. Aceste molecule sau grupări, numite *hidrofile*, preferă să fie mai degrabă în contact cu moleculele de apă decât unele cu altele, efectul net al acestei tendinţe fiind apariţia unei *respingeri* dintre molecule atunci când sunt dizolvate în apă. În cazul în care există fază lichidă sau fază solidă formată din molecule hidrofile, ele au proprietăţi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

higroscopice — adică atrag moleculele de apă din vapori. Ne aşteptăm, desigur, ca ionii hidrataţi şi zwitterionii să fie hidrofili. Moleculele neutre sau nepolare pot fi hidrofile dacă au o geometrie convenabilă şi dacă prezintă zone electronegative capabile să se asocieze cu apa prin legături de hidrogen. Aşa se întâmplă, de exemplu, cu atomii de oxigen din alcooli sau cu atomii de azot din amine.

În timp ce moleculele hidrofobe tind să crească ordonarea moleculelor de apă din jurul lor, moleculele hidrofile tind să aibă un efect dezordonant. Unele molecule puternic polare pot distruge structura locală a apei încât, dizolvate în apă ele au un efect puternic asupra altor molecule de solvit. De exemplu, ureea, $(NH_2)_2C = O$, dizolvată în apă provoacă despachetarea proteinelor.

Gradul de hidrofilicitate al grupărilor moleculare este important pentru a înţelege interacţiile şi asociaţiile moleculelor *amfifilice*, prezente în substanţele tensioactive (surfactanţi), lipide sau anumiţi co-polimeri. Aceste molecule, mai alungite, au un capăt ce conţine o grupare hidrofilă în timp ce restul moleculei este hidrofob, cel mai adesea un lanţ lung de hidrocarbură.

Interacţiile hidrofobe sau hidrofile, spre deosebire de cele electrostatice sau de dispersie, sunt interdependente şi neaditive. Este de înţeles, de asemenea, că aceste interacţii nu pot fi exprimate prin formule matematice simple şi generale, de cele mai multe ori trebuind să ne rezumăm la o descriere calitativă a fenomenelor sau la formule empirice constituite ad-hoc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.7 Interacţii repulsive

Toate interacţiile discutate până acum au avut un caracter atractiv cu rază de acţiune mai mare sau mai mică, dar toate conduc la o concluzie asemănătoare: colapsul oricărei aglomerări moleculare. Într-adevăr, toate aceste interacţii atractive tind spre $-\infty$ atunci când distanţa dintre atomi sau molecule tinde spre zero. Este clar că pentru anumite distanţe apar interacţii repulsive care se opun interacţiilor atractive, rezultând o stare de echilibru. În mod strict, aceste interacţii repulsive aparţin categoriei forţelor cuantice, ele apărând la distanţe interatomice, adică atunci când norii electronici se întrepătrund. În esenţă ele sunt o manifestare a principiului lui *Pauli* care interzice ca doi fermioni să ocupe aceeaşi poziţie în spaţiu dacă sunt caracterizaţi de acelaşi set de numere cuantice. În cazul interacţiilor repulsive nu se poate obţine o formulă generală care să exprime dependenţa de distanţă a acestui tip de interacţii. Se pot formula, în schimb, câteva funcţii potenţiale empirice care să explice satisfăcător caracteristicile interacţiei repulsive, dintre care, cele mai importante, se referă la raza scurtă de acţiune şi la creşterea deosebit de pronunţată a energiei când distanţele scad sub o anumită valoare. Ca orice formulă empirică şi aceste funcţii vor trebui să depindă de un număr de parametri ce se vor determina din experienţă şi vor caracteriza diferitele sisteme fizice.

Cel mai simplu potenţial poartă numele de *potenţialul sferei rigide* sau impenetrabile şi, aşa cum îi spune şi numele, consideră atomii ca niste sfere rigide, incompresibile — forţa repulsivă devenind brusc infinită la o anumită distanţă de separare. Acest model simplu reflectă faptul că atunci când diferiţi atomi sunt împachetaţi împreună în solide sau lichide ei se comportă ca nişte sfere rigide, fiind caracterizaţi de numite valori ale razelor. Definită în acest fel raza unui atom sau a unei molecule sferice se numeşte *raza sferei rigide* sau *raza de împachetare van der Waals*. Difracţia razelor X sau a neutronilor pe solide, precum şi alte metode în cazul lichidelor, au arătat că razele celor mai mulţi atomi sau molecule mici sunt de ordinul a $0,1$ sau $0,2nm$. Acest concept se poate extinde la cazul ionilor din cristalele ionice, raza caracteristică de împachetare fiind cea a ionului nehidratat. Ea este diferită de cea a ionului în apă, din cauza fenomenului de hidratare deja discutat. Anionii sunt, în general, mai voluminoşi decât cationii deoarece ei câştigă electroni care produc o repulsie electrostatică suplimentară având ca efect o mărire a razei ionului.

Potenţialul sferei rigide poate fi exprimat matematic prin formula

$$u(r) = +(\sigma/r)^n, \text{ unde } n = \infty. \tag{1.91}$$

Întrucât pentru $r > \sigma$ valoarea lui $u(r)$ este 0 iar pentru $r < \sigma$ ea este infinită, expresia (1.91) descrie corect repulsia dintre două sfere rigide. σ este diametrul atomic sau molecular asociat cu dublul razei van der Waals.

Un alt potenţial, mai apropiat de realitatea fizică, este cel exprimat printr-o *lege de putere*

$$u(r) = +(\sigma/r)^n, \tag{1.92}$$

unde acum n este un întreg, de obicei între 9 şi 16.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

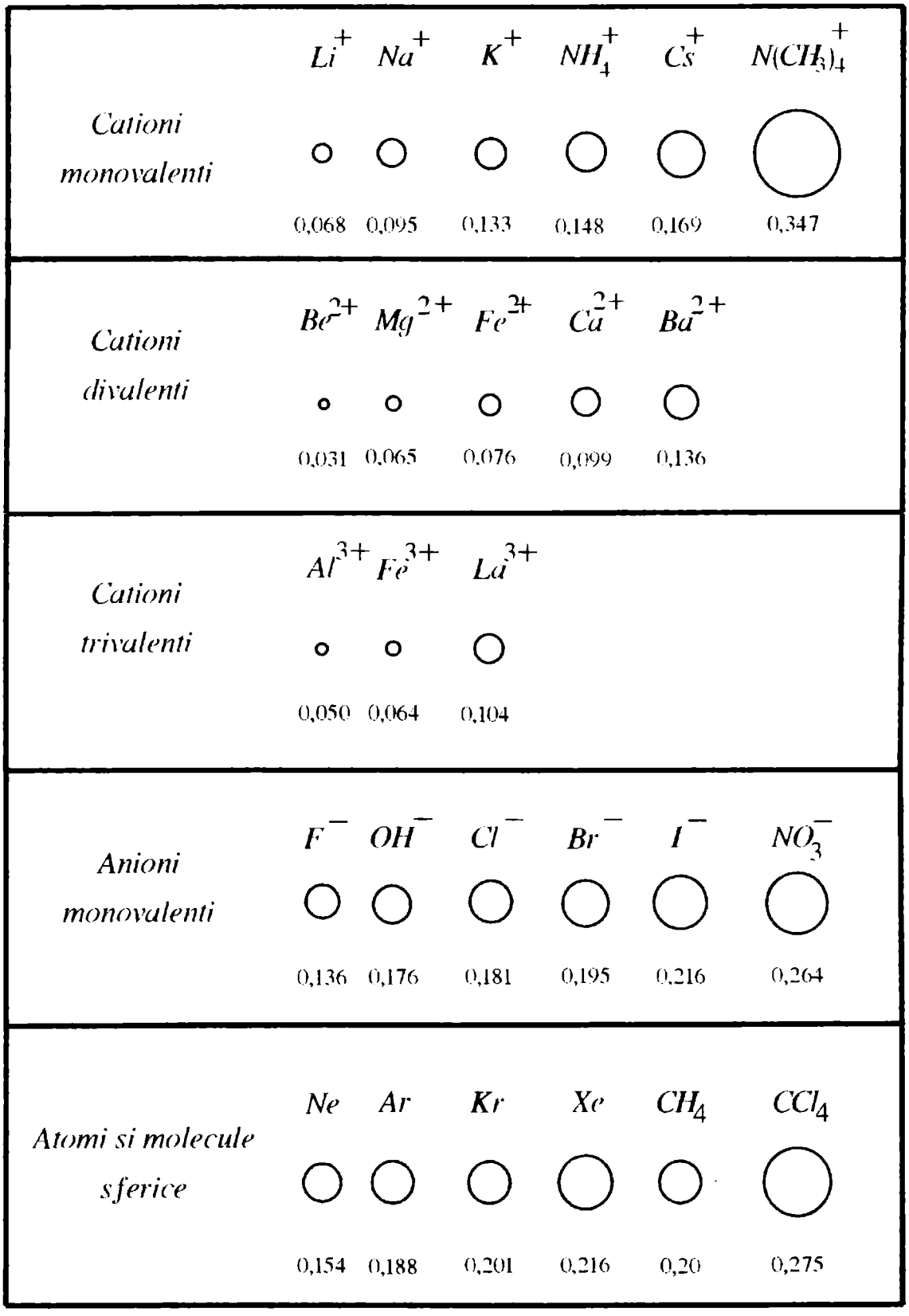


Fig.1.8 Razele cationilor, anionilor şi moleculelor sferice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Este util în anumite cazuri şi potenţialul *exponenţial*

$$u(r) + ce^{-r/\sigma_0}, \tag{1.93}$$

unde c şi σ_0 sunt parametri ajustabili, σ_0 fiind de ordinul a $0,02nm$. Aceste ultime două potenţiale sunt mai realiste, în sensul că iau în considerare compresibilitatea sau „moliciunea" atomilor. Deşi justificarea teoretică a acestor potenţiale este sumară, ele se folosesc în mod curent întrucât sunt convenabile din punct de vedere matematic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.8 Potenţiale intermoleculare totale

Este evident faptul că potenţialul intermolecular se obţine prin sumarea celor două potenţiale, cel atractiv cu cel repulsiv. În Fig.1.9 sunt ilustrate primele două potenţiale repulsive discutate anterior precum şi caracteristicile potenţialelor totale pe care acestea le generează dacă lor li se adaugă un potenţial atractiv de tip van der Waals. Cel mai cunoscut dintre aceste potenţiale totale este *potenţialul Lennard Jones* sau *potenţialul "6 - 12"*:

$$u(r) = A/r^{12} - B/r^6 = 4\varepsilon\left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\right]. \tag{1.94}$$

Se poate observa că parametrul σ este diferit de diametrul molecular. În cazul potenţialului Lennard Jones $u(r) = 0$ la $r = \sigma$, dar minimul energiei are loc la $r = \sqrt[6]{2}\sigma = 1,12\sigma$.

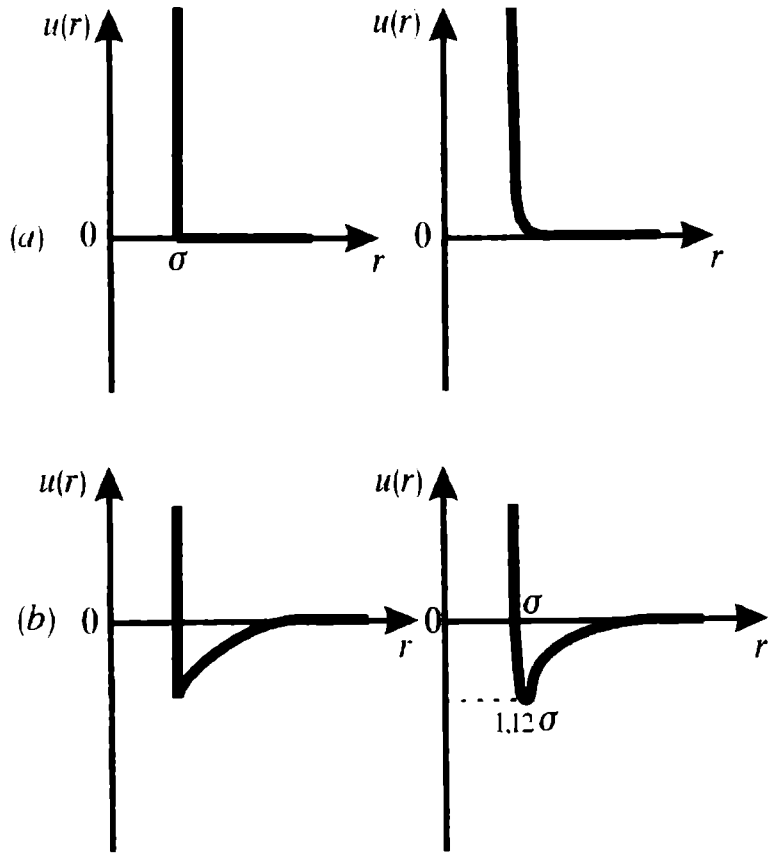


Fig.1.9 Potenţiale totale.

Minimul energiei are valoarea $-\varepsilon$ când contribuţia atractivă van der Waals este -2ε iar contribuţia repulsivă este $+\varepsilon$. Astfel termenul repulsiv invers proporţional cu puterea a 12-a scade energia de legătură la echilibru cu 50% (de la -3ε la $-\varepsilon$). Acest rezultat este comparabil cu repulsia între sfere rigide atunci când energia de legătură la echilibru este chiar energia van der Waals la contact (la $r = \sigma$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Hidrocarbura		T_t (°C)	T_f (°C)
C_6H_{14}	*n – Hexan*	– 95	69
C_6H_{12}	*1 – Hexena*	– 140	63
C_6H_{12}	*2 – Hexena(cis)*	– 141	69
C_6H_{14}	*2 – Metil – pentan*	– 154	60
C_8H_{18}	*n – Octan*	– 57	126
C_8H_{16}	*1 – Octena*	– 102	121
C_8H_{16}	*2 – Octan(cis)*	– 100	126
C_8H_{18}	*2 – Metil – heptan*	– 120	119
$C_{12}H_{26}$	*n – Dodecan*	– 10	216
$C_{12}H_{24}$	*1 – Dodecena*	– 35	213
$C_{16}H_{34}$	*n – Hexadecan*	18	287
$C_{16}H_{32}$	*1 – Hexadecena*	4	284
$C_{18}H_{32}$	*n – Octadecan*	28,5	316
$C_{18}H_{30}$	*1 – Octadecena*	17,5	
$C_{18}H_{30}$	*9 – Octadecena*	– 30,5	

Tabelul 1.4 Temperaturi de topire şi de fierbere ale hidrocarburilor.

Mult mai adesea decât ne imaginăm, forţele repulsive joacă un rol important în explicarea unor proprietăţi ale solidelor. Acest lucru se întâmplă deoarece în cazul celor mai multe tipuri de interacţii atractive dependenţa unghiulară data de orientarea reciprocă a moleculelor este slabă. În mod contrar, dependenţa de orientare a forţelor repulsive, care reflectă în fond forma asimetrică a moleculelor, este foarte puternică. Astfel, pentru ionii sau moleculele ce formează solidul, pentru determinarea structurii reţelei, densităţii, rigidităţii, etc. este esenţială modalitatea în care ei se împachetează; acest lucru este determinat de formele şi dimensiunile lor relative.

Forţele repulsive determină în mare măsură temperatura de topire a substanţelor, dar nu şi pe cea de fierbere. Într-adevăr, când am discutat regula lui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Trouton, am admis că forţele de atracţie determină căldurile latente de vaporizare şi temperaturile de fierbere. Temperaturile de topire, în schimb, sunt determinate de geometria moleculară. Dacă forma lor permite o împachetare comfortabilă în reţeaua cristalină, ele tind să rămână în această stare şi vor avea o temperatură de topire ridicată. Dacă forma lor nu permite o împachetare bună, temperatura de topire va fi coborâtă. De observat, de asemenea, că şi căldurile latente de topire sunt mici ceea ce ne sugerează că doar câteva legături sunt rupte, topirea însemnând, în special, o rearanjare a ordinii moleculare. Cum "forma" unei molecule este dată de dimensiunile sale van der Waals, putem vedea de ce *forţele de repulsie* sunt responsabile de topirea solidelor, iar *forţele de atracţie* sunt responsabile de fierberea lichidelor.

În Tabelul 1.4 sunt prezentate temperaturile de topire şi de fierbere a câtorva hidrocarburi. Se poate vedea că temperaturile de fierbere nu sunt afectate de ramificările catenelor sau de înlocuirea unei legături simple $C - C$ cu o legătură dublă $C = C$, întrucât forţele atractive intermoleculare nu se modifică substanţial. În schimb temperaturile de topire sunt mult coborâte pentru că împachetarea cristalină, normală a tuturor catenelor *trans* nu mai este posibilă atunci când apare o „umflătură" undeva de-a lungul moleculei liniare. Efectul unei singure umflături persistă chiar şi în cazul moleculei de hexadecan (cu 16 atomi de carbon).

Trebuie totusi să ne reamintim că în cazul apei interacţiile *atractive* prin legături de hidrogen determină temperatura ridicată de topire, neobişnuită pentru o specie cu o masă moleculară atât de mică.

Dimensiunile şi formele unor molecule mai mari şi complexe cum ar fi surfactanţii, polimerii sau macromoleculele biologice sunt determinante pentru modul în care se împachetează sau "auto-asamblează" în apă în agregate mai mari şi mai ordonate ca miceliile sau membranele. Tot forţele de repulsie, reflectând forma alungită sau aplatizată (discotică) a unor molecule, sunt răspunzătoare de apariţia în anumite intervale de temperatură a unor faze termodinamic stabile numite cristale lichide. Dar despre aceste faze ne vom ocupa pe larg mai târziu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.9 Rolul forţelor repulsive în lichide

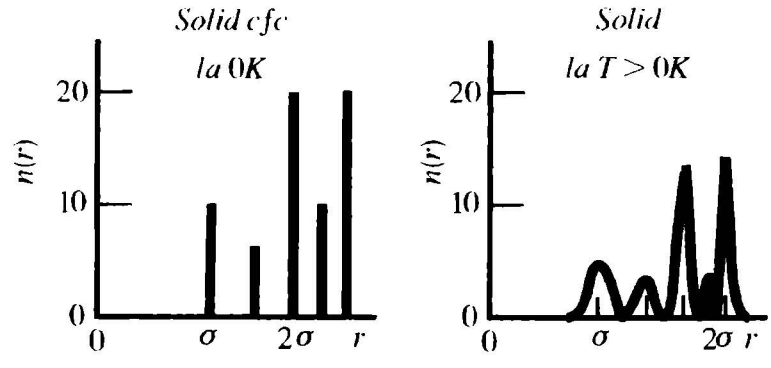
La topirea unui solid, structura sa moleculară ordonată nu se pierde în întregime, ci se păstrează şi în faza lichidă sub forma unei ordini parţiale de scurtă distanţă. Acest lucru este cunoscut sub numele de *structura lichidului* sau *ordinea moleculară în lichid.* Apariţia în lichide a unei "structuri" se datoreşte în cea mai mare măsură geometriei moleculelor care reflectă forţele repulsive dintre ele.

Să ne imaginăm o reţea cristalină împachetată compact (cub cu feţe centrate) la $0K$ unde fiecare moleculă este înconjurată de 12 vecini cei mai apropiaţi la distanţa $r = \sigma$, 6 vecini după cei 12 la $r = \sqrt{2}\sigma$, pe urmă la $r = \sqrt{3}\sigma$ de 24 vecini, şi aşa mai departe, după cum se vede în Fig.1.10a.

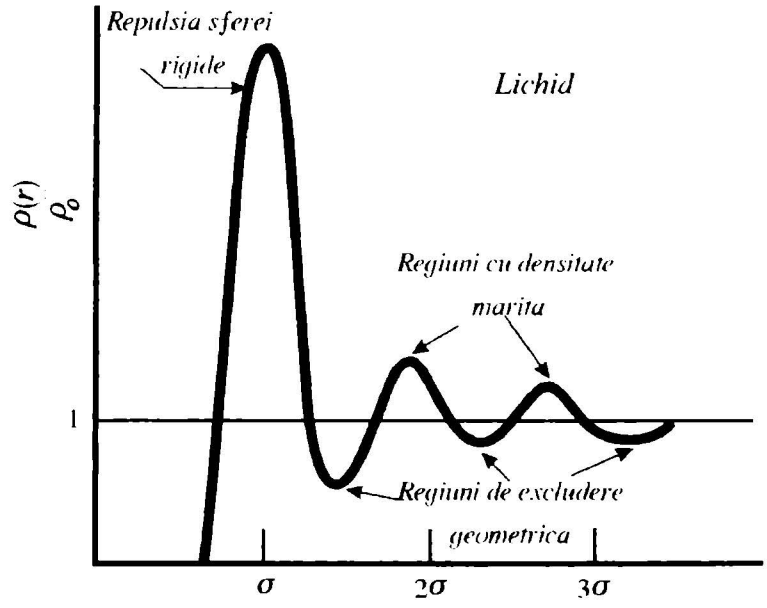
Pentru o reţea cristalină ideală această ordine se repetă indefinit, adică există o *ordine de rază lungă de acţiune.* La o temperatură mai înaltă, dar încă sub punctul de topire, distanţa medie dintre molecule creşte uşor, la fel crescând amplitudinea şi chiar frecvenţa vibraţiilor moleculare. Ordinea este însă menţinută, însă acum nu mai putem spune în mod riguros că orice moleculă este înconjurată de alte 12 molecule la distanţa *exactă* σ. În schimb, putem vorbi despre un număr mediu de molecule aflate la o distanţă r şi ne aşteptăm ca acest număr sa fie mare pentru $r = \sigma$ sau $r = \sqrt{2}\sigma$, etc. Introducem astfel noţiunea de *funcţie de distribuţie a densităţii.* La temperatura de topire structura ordonată a reţelei se distruge brusc. Acest fapt apare atunci când mărimea vibraţiilor moleculare atinge acel prag în care moleculele se pot deplasa din jurul poziţiilor lor din reţeaua cristalină. Cu alte cuvinte, în mod întâmplător în jurul fiecărei molecule pot apărea, pentru un interval de timp suficient de mare, canale de trecere. În cazul sferelor rigide, se poate arăta teoretic că acest lucru se întâmplă atunci când densitatea scade la $0,86$ din aceea a împachetării compacte (van der Waals) şi ea corespunde unei expansiuni a volumului de $\approx 16\%$. Acest fapt este susţinut şi de date experimentale care ne arată creşteri în volum de acest ordin pentru molecule sferice ($15 - 16\%$ pentru Ne, Ar, Kr, Xe şi CH_4) sau $17,5\%$ pentru $n-$hexan, 20% pentru benzen.

O creştere de 16% în volum nu este mare, ea corespunde unei creşteri de numai 5% a distanţei medii dintre molecule, iar tendinţa de a se împacheta într-o ordine compactă persistă şi în lichid. Ceea ce diferenţiază în mod deosebit solidul de lichid este faptul că ordinea moleculară este de rază foarte mare de acţiune (teoretic infinită) în cazul solidului, şi de rază mult mai scurtă (nu mai mult decât câteva diametre moleculare) în cazul lichidului (Fig.1.10c*)*. Este evident faptul că numai forţele de repulsie determină această structură ordonată de rază scurtă de acţiune caracteristică lichidului. Profilul densităţii lichidului $\rho(r)$ raportată la densitatea medie ρ_0, adică $\rho(r)/\rho_0$, se numeşte *funcţie de distribuţie radială.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(a) (b)



(c)

Fig.1.10 Funcţii de distribuţie radiale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA II

INTERACTII INTRE CORPURI

II.1 Interacţii între particule şi suprafeţe

În partea întâi ne-am ocupat de interacţiile, pe care le-am numit elementare, dintre particulele microscopice cum ar fi atomi, molecule, macromolecule, etc. Câteodată aceste interacţii puteau fi extinse şi la aglomerări ceva mai mari de molecule, care însă se comportau ca şi particulele mici. Pornind de la aceste interacţii putem discuta forţele care apar între particulele mai mari, conţinând un număr mare de microparticule. Întrucât interacţiile elementare scad repede cu distanţa – invers proporţional cu puterea a 6-a sau chiar mai rapid – în cazul particulelor mari vor trebui luate în considerare numai moleculelele care se găsesc în imediata vecinătate a suprafeţelor ce delimitează aceste corpuri şi se află faţă în faţă. În acest sens vom discuta despre interacţiile dintre suprafeţe sau dintre o particulă şi o suprafaţă, înţelegând – repetăm – interacţia dintre particulă şi moleculele ce stau în spatele suprafeţei.

Chiar dacă interacţiile dintre corpurile mari sunt o consecinţă a interacţiilor elementare, cu siguranţă că apar şi trăsături noi cum ar fi modificarea razei de acţiune, influenţa mai puternică a solventului, a pH-ului său ori a concentraţiei unor săruri dizolvate în solvent, etc. Însă interacţia între particule va depinde în mod deosebit de geometria acestora. Este imposibil de stabilit o formulă generală pentru orice formă ar avea particulele. Se pot însă stabili câteve formule deduse în cazul unor situaţii mai simple care, apoi, să fie folosite ca aproximaţii pentru situaţiile reale. Este mai comod să începem cu studiul interacţiei dintre o singură moleculă, pe de o parte, şi un corp macroscopic mărginit de o suprafaţă plană, pe de altă parte. Putem considera apoi interacţia dintre două particule sferice – ori două suprafeţe sferice – dintre o particulă sferică şi o suprafaţă plană sau dintre două suprafeţe plane.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.1.1 Interacţia dintre o moleculă şi o suprafaţă

Pentru a calcula această interacţie este necesar să facem câteva ipoteze. În primul rând, considerăm că potenţialul interacţiei între doi atomi sau molecule mici este pur atractiv, de forma $u(r) = -C/r^n$. În al doilea rând presupunem că interacţiile sunt *aditive*, deci interacţia netă dintre o moleculă şi suprafaţa plană a unui solid alcătuit din molecule identice va fi suma interacţiilor sale cu toate moleculele din corp. Fie situaţia din Fig.2.1.

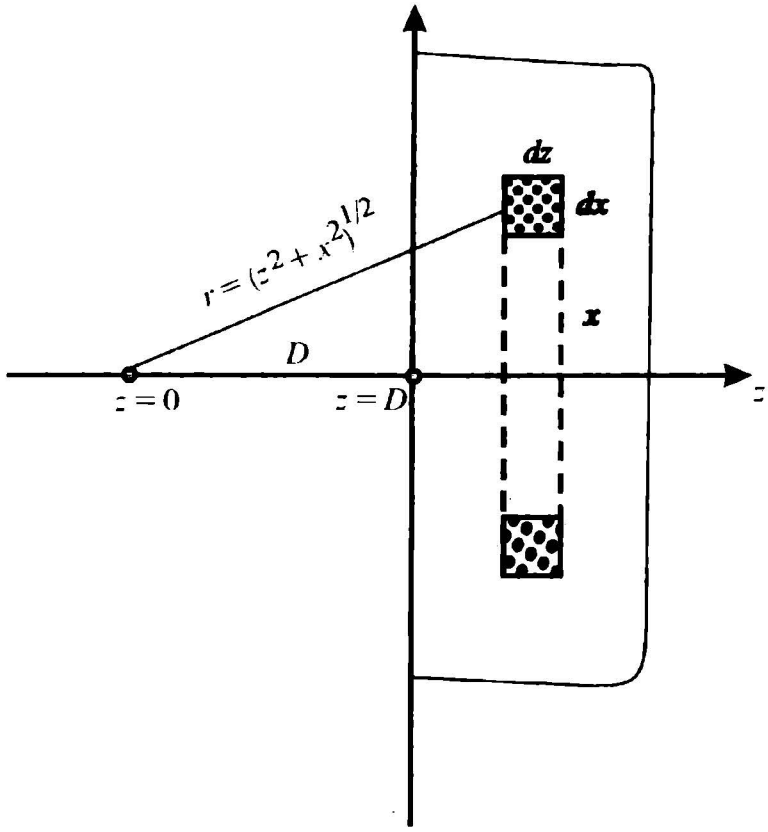


Fig.2.1 Calculul interacţiei dintre o moleculă şi un corp

Interacţia dintre o moleculă plasată în $z = 0$ şi toate moleculele din inelul de secţiune $dxdz$ şi rază x va fi proporţională cu $\rho dv = \rho 2\pi x dx dz$, unde ρ este densitatea de molecule din solidul aflat la dreapta planului $z = D$ (exprimată în m^{-3}). Interacţia totală se obţine sumând peste toate valorile lui $z \geq D$ şi $x \geq 0$

$$\begin{aligned} u(D) &= -2\pi C\rho \int_{z=D}^{\infty} dz \int_{x=0}^{\infty} \frac{x dx}{\left(\sqrt{z^2+x^2}\right)^n} = \frac{2\pi C\rho}{(n-2)} \int_D^{\infty} \frac{dz}{z^{n-2}} \\ &= -\frac{2\pi C\rho}{(n-2)(n-3) D^{n-3}}, \end{aligned} \tag{2.1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

numai dacă $n > 3$, după cum se observă uşor considerând valoarea primitivelor la limitele infinite. În cazul interacţiei van der Waals tipice, $n = 6$ iar expresia (2.1) devine

$$u(D) = -\frac{\pi C \rho}{6D^3}. \tag{2.2}$$

Potenţialului $u(D)$ îi corespunde forţa $F = -\dfrac{\partial u(D)}{\partial D} = -\dfrac{\pi C \rho}{2D^4}$. Imediat se pot vedea două caracteristici ale acestei interacţii: dependenţa de densitatea de particule din solid precum şi raza mai lungă de acţiune a interacţiei.

II.1.2 Interacţia dintre o sferă şi un plan

Considerăm acum cazul interacţiei dintre două corpuri mari, unul de formă sferică şi altul mărginit de un plan, situaţie prezentată schematic în Fig.2.2.

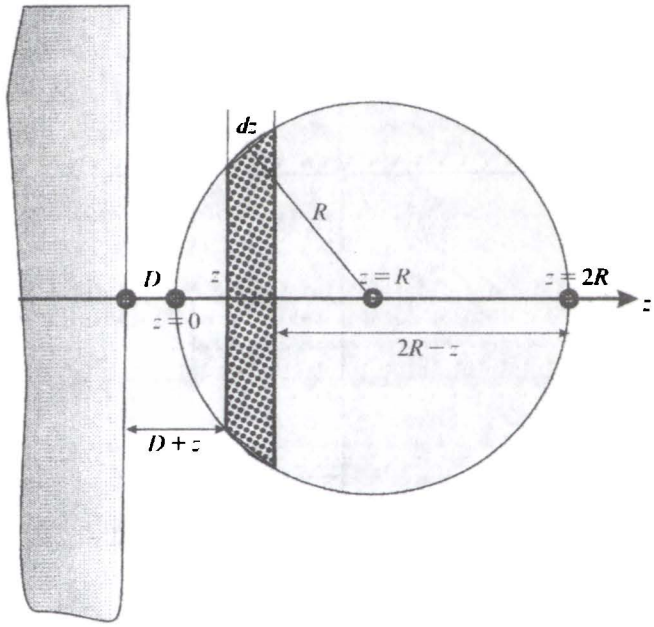


Fig.2.2 Interacţia dintre o sferă şi un corp mărginit de o suprafaţă plană.

Fie axa z un diametru al sferei perpendicular pe plan iar polul sferei cel mai apropiat de plan (la distanţa D) în punctul $z = 0$. Vom suma toate interacţiile dintre plan şi moleculele din secţiunea circulară prin sferă aflată la distanţa $z + D$ de plan şi de grosime dz. Fie ρ_2 densitatea moleculelor din sferă, iar ρ_1 densitatea caracteristică corpului plan. Volumul secţiunii circulare va fi $\pi x^2 dz$, şi, folosind teorema înălţimii într-un triunghi dreptunghic — în cazul nostru $x^2 = (2R - z)\, z$ — se determină numărul total de molecule din secţiune care va fi $\pi \rho_2 (2R - z)\, z dz$. Interacţia totală este

$$U(D) = -\frac{2\pi^2 C \rho_1 \rho_2}{(n-2)(n-3)} \int_{z=0}^{2R} \frac{(2R - z)\, z dz}{(D+z)^{n-3}}. \tag{2.3}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Integrala se poate efectua prin părţi şi rezultatul ei este

$$U(D) = -\frac{4\pi^2 C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)(n-6)}\left[\frac{D+(n-4)R}{(D+2R)^{n-5}} - \frac{D-(n-6)R}{D^{n-5}}\right]. \tag{2.4}$$

Deşi la numitorul expresiei (2.4) se află factorul $(n-6)$, limita acestei expresii pentru $n=6$, cazul van der Waals, este de forma $\frac{0}{0}$ şi se poate efectua, obţinându-se

$$U(D) = -\frac{C\pi^2\rho_1\rho_2}{6}\left[\frac{2R(D+R)}{D(D+2R)} - \ln\frac{D+2R}{D}\right]. \tag{2.5}$$

Două cazuri sunt mai interesante şi ele se pot obţine direct din formula (2.3). Primul caz consideră o sferă mare aflată la o distanţă mică de plan. Putem considera ca la integrală vor contribui numai valori mici ale lui z, adică $z \approx D$. Integrala (2.3) se poate extinde la infinit, $D \ll R$ şi $z \ll R$

$$U(D) = -\frac{2\pi^2 C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)}\int_0^\infty \frac{2Rzdz}{(D+z)^{n-3}} = -\frac{4\pi^2 C\rho_1\rho_2 R}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)D^{n-5}}, \tag{2.6}$$

care, pentru $n=6$, devine

$$U(D) = -\frac{\pi^2 C\rho_1\rho_2 R}{6D}. \tag{2.7}$$

De observat că energia de interacţie este proporţională cu raza sferei dar descreşte ca $1/D$, mult mai lent decât dependenţa $1/r^6$ a interacţiei dintre două molecule. Al doilea caz interesant este acela în care raza R a sferei este mică în comparaţie cu distanţa D. Înlocuind în (2.3) $D+z$ din numitor prin D, se obţine

$$U(D) = -\frac{2\pi^2 C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)}\int_0^{2R}\frac{(2R-z)zdz}{D^{n-3}} = -\frac{2\pi C\rho_1(4\pi R^3\rho_2/3)}{(n-2)(n-3)D^{n-3}}. \tag{2.8}$$

Întrucât $4\pi R^3\rho_2/3$ este pur şi simplu numărul de molecule din sferă, expresia (2.8) este în esenţă aceeaşi cu expresia (2.1).

II.1.3 Interacţiile dintre două suprafeţe

Ne propunem să calculăm energia de interacţie dintre două corpuri mărginite de plane aşezate paralel unul faţă de celălalt la distanţa D, Fig.2.3. În cazul în care planele care limitează corpurile sunt infinite şi energia va fi infinită. Ne aşteptăm deci ca în cazul în care planele sunt finite energia să fie proporţională cu aria comună iar mărimea care se calculează este energia de interacţie pe unitatea de arie. Să considerăm o foaie subţire de arie unitate şi grosime dz aşezată la distanţă z de suprafaţa celuilalt corp, presupusă infinită. Sumând energiile de interacţie ale fiecărei molecule din acestă foaie cu planul aflat la distanţa z, vom avea

$$U(D) = -\frac{2\pi C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)}\int_D^\infty \frac{dz}{z^{n-3}} = -\frac{2\pi C\rho_1\rho_2}{(n-2)(n-3)(n-4)D^{n-4}}, \tag{2.9}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care, pentru $n = 6$, devine

$$U(D) = -\frac{\pi C \rho_1 \rho_2}{12 D^2}, \tag{2.10}$$

unde reţinem că acum $U(D)$ este energia de interacţie raportată la unitatea de suprafaţă. Deşi această formulă consideră interacţia cu o suprafaţă infinită, dacă distanţa D este mică în comparaţie cu rădăcina pătrată a ariei comune se poate aplica relaţia (2.10) chiar şi în cazul în care ambele suprafeţe sunt finite. Desigur că în acest ultim caz energia totală va fi dată de valoarea lui $U(D)$ din relaţia (2.10) înmulţită cu aria comună.

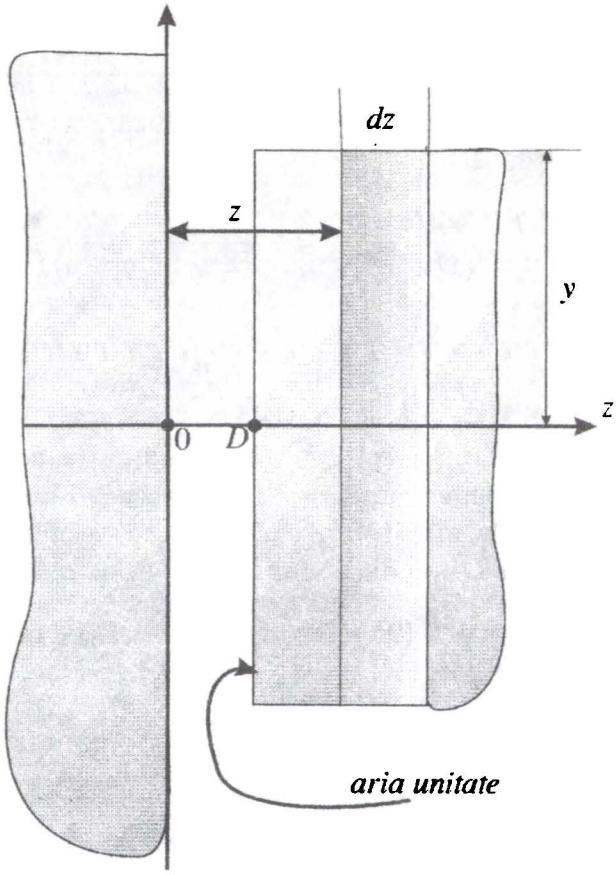


Fig.2.3 Interacţia dintre două corpuri mărginite de suprafeţe plane.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.1.4 Aproximaţia Derjaguin

Interacţia între corpuri poate fi exprimată fie prin intermediul energiei, fie prin intermediul forţei care apare între corpuri. În măsura în care avem de-a face cu interacţia dintre molecule este preferabil să utilizăm noţiunea de energie întrucât aceasta se poate obţine din valorile măsurate experimental ale mărimilor termodinamice care descriu comportarea sistemului. Forţa dintre două molecule nu este direct accesibilă experienţei. În schimb, în cazul corpurilor macroscopice, tocmai forţa este o mărime accesibilă experienţei şi, din acest punct de vedere, este mai util studiul acesteia decât al energiei de interacţie. Se ştie, desigur, că între forţă şi energia liberă de interacţie există o relaţie simplă. În plus faţă de această relaţie *generală* pot exista şi alte relaţii — particulare — şi, poate, numai aproximative care să lege, de exemplu, expresia forţei de interacţie dintre două sfere de energia de interacţie dintre două plane. În cazul unei sfere în vecinătatea unui plan se poate obţine forţa (cf. formula (2.6))

$$F(D) = -\frac{\partial U(D)}{\partial D} = -\frac{4\pi^2 C \rho_1 \rho_2 R}{(n-2)(n-3)(n-4) D^{n-4}}. \tag{2.11}$$

Dacă analizăm formula (2.9) se vede că există relaţia

$$F(D)_{sfera'-plan} = 2\pi R U(D)_{plan-plan} \tag{2.12}$$

care leagă forţa de interacţie dintre o sferă de rază R şi un plan la distanţa D de sferă de energia de interacţie (pe unitatea de arie) între două plane aflate la aceeaşi distanţă D.

Vom arăta că relaţia (2.12) este valabilă pentru orice tip de interacţie nu numai pentru aceea de forma $-C/r^n$.

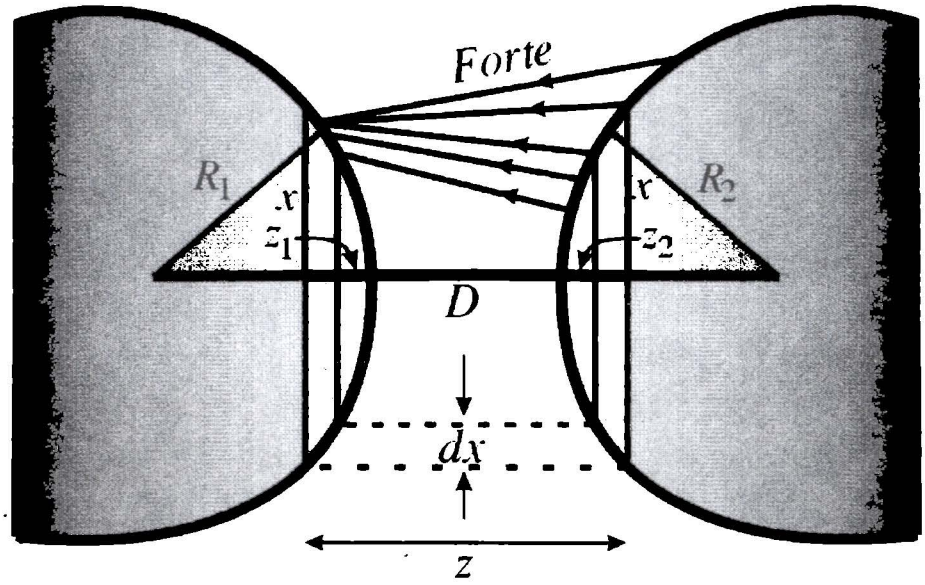


Fig.2.4 Aproximaţia Derjaguin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În Fig.2.4 sunt reprezentate două sfere cu razele R_1 şi R_2 mai mari decât distanţa D dintre ele. Dacă $R_1 \gg D$ şi $R_2 \gg D$ forţa de interacţie dintre cele două sfere se poate obţine sumând (integrând) forţele dintre două zone circulare de arie $2\pi x dx$ aflate faţă în faţă (aproximativ paralele)la distanţa $z = D + z_1 + z_2$. Forţa netă dintre cele două sfere (pe direcţia z) este

$$F(D) = \int_{z=D}^{\infty} 2\pi x dx f(x), \tag{2.13}$$

unde $f(z)$ este forţa normală (pe unitatea de arie) între două suprafeţe plane şi paralele. Folosind din nou teorema înălţimii într-un triunghi dreptunghic, rezultă că $x^2 \approx 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2$ şi

$$z = D + z_1 + z_2 = D + \frac{x^2}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{2.14}$$

Diferenţiind relaţia (2.14) se obţine

$$dz = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) x dx \tag{2.15}$$

astfel încât

$$F(D) \approx \int_D^{\infty} 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} f(z)\, dz = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right) U(D), \tag{2.16}$$

relaţie care exprimă forţa dintre două sfere în funcţie de energia pe unitatea de suprafaţă între două suprafeţe plane aflate la distanţa D. Expresia (2.16) este cunoscută sub numele de aproximaţia lui *Derjaguin*. Ea este aplicabilă oricărei forţe atractive, repulsive sau chiar nemonotone în măsura în care raza de acţiune a forţei ca şi distanţa D sunt mai mici decât razele sferelor.

Aproximaţia Derjaguin poate fi folosită pentru obţinerea altor rezultate interesante. De exemplu, dacă una dintre sfere este foarte mare, adică $R_2 \gg R_1$, se obţine $F(D) = 2\pi R_1 U(D)$, relaţie identică cu aceea din formula (2.12) ce corespunde cazului limită al unei sfere în vecinătatea unei suprafeţe plane.

Dacă sferele au raze egale $R = R_1 = R_2$ se obţine $F(D) = \pi R U(D)$ care este jumătate din valoarea obţinută în cazul unei sfere lângă o suprafaţă plană.

Se mai poate arăta că în cazul a doi cilindri de raze R_1 şi R_2 ale căror generatoare fac între ele unghiul θ aproximaţia Derjaguin devine

$$F(D) = 2\pi\sqrt{R_1 R_2} U(D) / \sin\theta, \qquad D \ll R_1, R_2. \tag{2.17}$$

Dacă cei doi cilindri au raze egale şi sunt încrucişaţi ($\theta = 90^0$) relaţia (2.17) ne conduce la acelaşi rezultat ca şi în cazul unei sfere de rază R lângă o suprafaţă plană. Adică, interacţia între doi cilindri ortogonali este identică cu aceea dintre o sferă şi un perete dacă toate cele trei raze sunt egale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.2 Constanta Hamaker

În toate cazurile discutate până acum se poate vedea că energia de interacţie între două corpuri poate fi scrisă ca produsul a trei factori: unul care exprimă dependenţa de distanţa D dintre corpuri, alt factor care ia în considerare geometria corpurilor şi un al treilea ce ţine cont de proprietăţile microscopice ale corpurilor, şi anume: densităţile moleculare ρ_1 şi ρ_2 şi constanta C din expresia forţei van der Waals $u(r) = -C/r^6$.

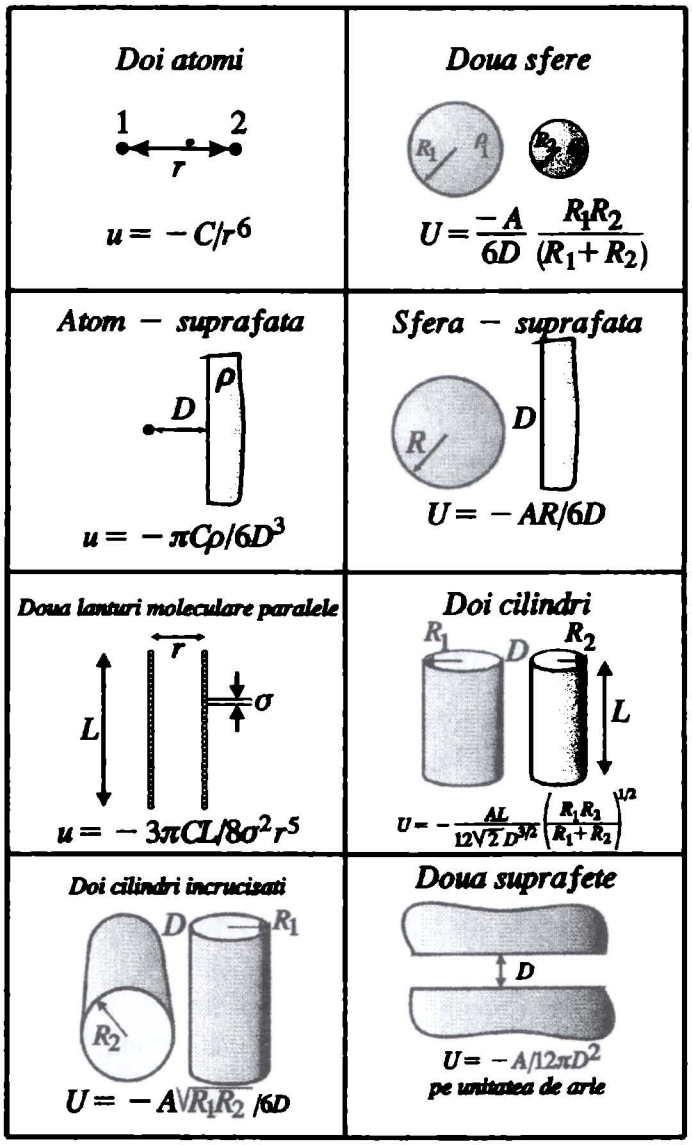


Fig.2.5 Interacţiile dintre diferite corpuri exprimate în funcţie de constanta Hamaker

Mărimea

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \tag{2.18}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se numeşte constanta *Hamaker*. Riguros vorbind, această mărime depinde de cele două corpuri, iar valoarea sa în vid este în jurul a $10^{-19}J$; diferenţele de la un sistem de corpuri la altul, deşi există, sunt mici. Acestui fapt i se poate da o explicaţie calitativă în cazul interacţiei de dispersie van der Waals. Constanta C_{disp} este proporţională cu produsul polarizabilităţilor moleculare $\alpha_1\alpha_2$. Pe de altă parte, polarizabilităţile moleculare sunt, într-o bună aproximaţie, proporţionale cu volumele moleculelor, adică $C \propto v_1v_2$. Densităţile ρ_1 şi ρ_2 sunt invers proporţionale cu volumele moleculare, astfel încât $A \propto C\rho_1\rho_2 \propto \alpha_1\rho_1\alpha_2\rho_2 \propto (v_1/v_1)\cdot(v_2/v_2)$ ∝constantă. Ne vom aştepta, desigur, ca în situaţiile în care forţa van der Waals de dispersie să nu joace rolul determinant (aşa cum se întâmplă în cazul apei), valoarea constantei A să difere ceva mai mult de $10^{-19}J$. În Fig.2.5 sunt scrise în funcţie de constanta A energiile de interacţie în cazul câtorva geometrii mai simple.

Mediul	C $(10^{-79}Jm^6)$	ρ $(10^{28}m^{-3})$	A $(10^{-19}J)$
Hidrocarbura	50	3,3	0,5
CCl_4	1500	0,6	0,5
H_2O	140	3,3	1,5

Tabelul 2.1 Valori ale constantei Hamaker

În Tabelul 2.1 sunt redate valorile lui A pentru trei medii diferite. Experienţa ne indică faptul că valorile extreme ale lui A sunt totuşi cuprinse în domeniul $0,4 \times 10^{-19}J$ şi $4 \times 10^{-19}J$.

Considerând ca valoare tipică $A = 10^{-19}J$, se poate estima tăria interacţiei van der Waals între corpuri macroscopice în vid (sau aer). Fie două sfere de raze egale $R = 10^{-2}m$ în contact la $D = 0,2nm$. Forţa de adeziune va fi

$$F = AR/12D^2 = \left(10^{-19} \times 10^{-2}\right)/12\left(2 \times 10^{-10}\right)^2 = 2 \times 10^{-3}N,$$

în timp ce la $D = 10nm$ forţa scade de 2500 de ori, fiind de ordinul a $10^{-6}N$. Astfel de forţe se pot măsura uşor cu dispozitive convenţionale.

În ceea ce priveşte *energia* de interacţie, aceasta va fi, la distanţa de $10nm$, $-AR/12D \approx -10^{-14}J$ sau în jurul a $2 \times 10^6 kT$, dar chiar pentru particule cu raze de numai $20nm$ energia depăşeşte kT la $D = 10nm$.

Cât priveşte interacţia între două suprafeţe în contact ($D \approx 0,2nm$), presiunea de adeziune va fi

$$P = A/6\pi D^3 \approx 7 \times 10^8 N/m^2 \approx 7000atm,$$

în timp ce la $D = 10nm$ se va obţine o presiune de $0,05atm$. *Energia de adeziune* la contact va fi $-A/12\pi D^2 \approx -66mJ/m^2$, ceea ce corespunde unei energii superficiale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\gamma = 33mJ/m^2$. Această valoare este de acelaşi ordin cu energia superficială (sau tensiunea superficială) a lichidelor şi solidelor van der Waals. Însă, dacă interacţia nu mai are loc în vid ci într-un mediu oarecare, valorile de mai sus se pot reduce cu un ordin de mărime, iar interacţia poate deveni chiar repulsivă. Să ne amintim că, odată cu definirea lui A (formula (2.18)), calculele diferitelor formule prezentate în Fig.2.5 au avut în vedere câteva ipoteze simplificatoare. Una din ele se referă la aditivitatea interacţiilor, altfel zis — interacţia dintre două molecule nu depinde de faptul că perechea este izolată în vid sau e înconjurată de alte molecule. În realitate moleculele înconjurătoare pot modifica polarizabilitatea moleculelor şi, în plus, chiar interacţia de dispersie este mai puternică. În medii fluide polarizabilităţile trebuie înlocuite prin excesul de polarizabilitate. Formulele din Fig.2.5 sunt simple şi merită să fie menţinute.

O descriere teoretică completă a interacţiei dintre particule în medii fluide include calculul constantei Hamaker A. În acest sens *Lifshitz* şi *Dzyaloshinskii*, folosindu-se şi de electrodinamica cuantică, au formulat o teorie ce conduce la o formulă de calcul pentru constanta Hamaker A, ignorând structura atomică a corpurilor şi tratându-le ca pe nişte medii continue caracterizate prin parametri macroscopici cum ar fi constantele dielectrice şi indicii de refracţie. În cele ce urmează vom prezenta însă un model mai simplu care să conducă la aceleaşi rezultate ce au fost obţinute într-un mod mai riguros de Lifshitz şi Dzyaloshinskii.

Atunci când s-a analizat interacţia van der Waals — de dispersie — s-a pus în evidenţă faptul că aceasta se poate imagina ca o interacţie dintre câmpul dipolar al unui atom şi „reflexia" sa faţă de alt atom polarizat de acest câmp. Deloc întâmplător, această idee ne conduce la metoda imaginilor din electrostatică. Mai precis, să analizăm situaţia prezentată schematic în Fig.2.6.

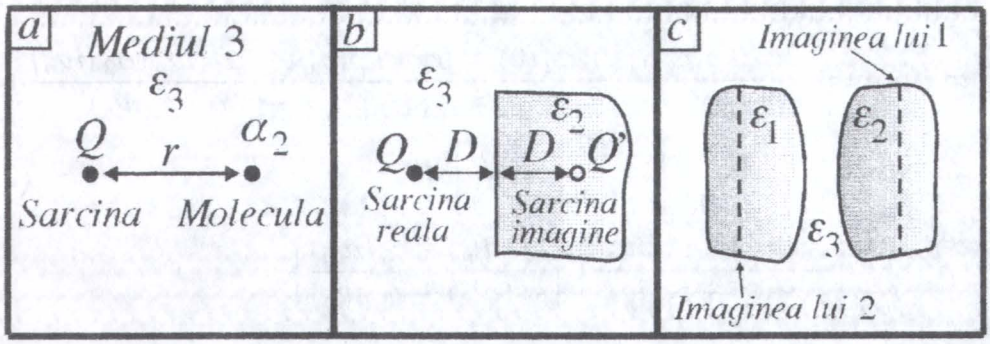


Fig.2.6 Interacţia dintre două medii imersate într-un al treilea. Analogie electrostatică

Interacţia dintre sarcina Q şi o moleculă este dată de

$$u(r) = -C/r^n = -Q^2\alpha_2/2\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3\right)^2 r^4 \tag{2.19}$$

care nu este altceva decât expresia (1.41) şi în care α_2 este excesul de polarizabilitate al moleculei 2 în mediul 3. Prin înlocuirea moleculei 2 cu întregul mediu 2 şi folosind relaţia (2.1) se obţine $U(D) = -2\pi C\rho_2/(n-2)(n-3)D^{n-3}$. Cu valorile lui C şi n

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din formula (2.19) rezultă

$$U(D) = -\pi Q^2 \rho_2 \alpha_2 / 2 \left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3\right)^2 D. \tag{2.20}$$

În electrodinamica mediilor continue se arată că forţa de interacţie dintre o sarcină Q aflată într-un mediu cu constanta dielectrică ε_3 şi imaginea sa din mediul cu constantă dielectrică ε_2, este dată de relaţia

$$F(D) = \frac{-Q^2}{\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3\right)(2D)^2}\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right), \tag{2.21}$$

unde D reprezintă distanţa de la sarcina Q, repectiv de la imaginea sa, la planul care separă cele două medii (sau $2D$ este distanţa dintre sarcina Q şi imaginea sa) şi corespunde unei energii de interacţie

$$U(D) = \frac{-Q^2}{4\left(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_3\right)D}\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right). \tag{2.22}$$

Dacă se compară expresia (20) cu (22) se observă imediat că se poate face substituţia

$$\rho_2\alpha_2 = 2\varepsilon_0\varepsilon_3\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_3\right)/\left(\varepsilon_2 + \varepsilon_3\right), \tag{2.23}$$

care ne conduce de la proprietăţile moleculare, ρ_2 şi α_2, la proprietăţile macroscopice ale mediilor, ε_2 şi ε_3.

Revenind la expresia generală a lui McLachlan (1.74), se pot înlocui $\rho_1\alpha_1$ şi $\rho_2\alpha_2$, obţinându-se în final

$$\begin{aligned} A \;=\; \pi^2 C\rho_1\rho_2 = {} & \frac{3\pi^2 kT\rho_1\rho_2}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}\frac{\alpha_1(0)\,\alpha_2(0)}{\varepsilon_3^2(0)} + \frac{6\pi^2 kT\rho_1\rho_2}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha_1(i\nu_n)\,\alpha_2(i\nu_n)}{\varepsilon_3^2(i\nu_n)} = \\ & \frac{3}{4}kT\left[\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + \varepsilon_3(0)}\right]\left[\frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_2(0) + \varepsilon_3(0)}\right] + \\ & \frac{3}{2}kT\sum_{n=1}^{\infty}\left[\frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right]\left[\frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)}\right]. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Dacă se înlocuieşte suma printr-o integrală se obţine expresia găsită şi de Lifshitz

$$\begin{aligned} A \;\approx\; & \frac{3}{4}kT\left[\frac{\varepsilon_1(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_1(0) + \varepsilon_3(0)}\right]\left[\frac{\varepsilon_2(0) - \varepsilon_3(0)}{\varepsilon_2(0) + \varepsilon_3(0)}\right] + \\ & \frac{3\hbar}{2}\int_{\nu_1}^{\infty}\left[\frac{\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)}\right]\left[\frac{\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)}\right]d\nu. \end{aligned} \tag{2.25}$$

În 1974 *Israelachvili* (Q.Rev.Biophys. **6**, 341-387) a calculat interacţia dintre o mică sferă de rază a aflată în mediul 3 şi suprafaţa ce delimitează mediul 2, vezi şi Fig.2.7.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

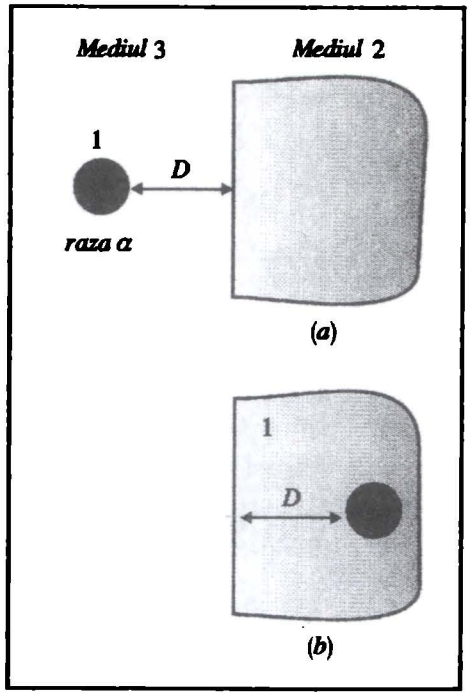


Fig.2.7 O sferă în vecinătatea interfeţei a două medii fluide

El a găsit expresia

$$U(D) = -\pi C\rho_2/6D^3 = = -\frac{3kTa_1^3}{2D^3}\sum_{n=0}^{\infty}{}'\left[\frac{\varepsilon_1(i\nu_n)-\varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n)+\varepsilon_3(i\nu_n)}\right]\left[\frac{\varepsilon_2(i\nu_n)-\varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n)+\varepsilon_3(i\nu_n)}\right] \approx \frac{Aa_1^3}{3D^3} \quad (2.26)$$

unde s-a folosit notaţia $\sum'$ cu semnificaţia următoare: termenul cu $n = 0$ se împarte prin 2 , toţi ceilalţi termeni ($n \geq 1$) rămân aşa cum sunt scrişi.

Dacă particula 1 se află în mediul 2, în relaţia.(2.26) trebuie să înlocuim pe $\varepsilon_2(i\nu)$ cu $\varepsilon_3(i\nu)$ şi *vice versa*. Dacă cele două medii — 2 şi 3 — sunt permeabile pentru particula 1 (sau sunt lichide nemiscibile), pot apărea două comportări ce depind de valorile relative ale constantelor dielectrice, şi anume

a) Dacă ε_1 are o valoare cuprinsă între ε_2 şi ε_3, particula va fi atrasă către interfaţă, oricare ar fi fost poziţia sa iniţială;

b) Dacă $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ particula va fi atrasă către interfaţă dintr-o parte şi respinsă de la interfaţă către partea cealaltă, adică va trece dintr-un mediu în celălalt mediu. În Fig.2.7 se vede că în cazul concret $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$ particula trece din partea dreaptă în cea stângă.

Relaţia (2.25) reprezintă o formulă generală. Pentru a calcula constanta Hamaker în cazul diferitelor sisteme este necesar să se cunoască variaţia cu frecvenţa a constantelor dielectrice ale mediilor. Deoarece constanta dielectrică a unui mediu este strâns legată de polarizabilitatea atomilor sau a moleculelor ce compun acel mediu, dependenţa de frecvenţă a constantei dielectrice se aseamănă cu aceea a polarizabilităţii. De exemplu, ea se poate reprezenta printr-o funcţie de forma (J.Mahanty,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B.W.Ninham, Dispersion Forces, Academic Press, New York, 1976)

$$\varepsilon(\nu) = 1 + \frac{constantă}{1 - i\nu/\nu_{rot}} + \frac{constantă}{1 - \nu^2/\nu_e^2}, \tag{2.27}$$

încât

$$\begin{aligned} \varepsilon(i\nu) &= 1 + \frac{\varepsilon - n^2}{1 + \nu/\nu_{rot}} + \frac{n^2 - 1}{1 + \nu^2/\nu_e^2}, \\ \varepsilon(0) &= \varepsilon, \end{aligned} \tag{2.28}$$

unde ν_{rot} este inversul timpului de relaxare rotaţională a moleculelor (în domeniul microundelor, $\nu_{rot} < 10^{12} Hz$), ν_e este principala frecvenţă de absorbţie (în ultraviolet, $\approx 3 \times 10^{15} Hz$), iar n este indicele de refracţie al mediului în domeniul vizibil ($n^2 = \varepsilon_{viz}(\nu)$). Cum $\nu_1 \approx 4 \times 10^{15} Hz \gg \nu_{rot}$, energia de dispersie este determinată practic numai de termenul de absorbţie electronică. Se poate folosi expresia mai simplă

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + \nu^2/\nu_e^2}. \tag{2.29}$$

Utilizându-se integrala definită $\int_0^\infty \frac{dx}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)} = \frac{\pi}{2ab(a+b)}$ şi considerând că toate cele trei medii au aceeaşi frecvenţă de absorbţie ν_e , se obţine următoarea formulă pentru constanta Hamaker

$$\begin{aligned} A_{total} &= A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \\ &\approx \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}\right) \\ &\quad + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\left\{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2}\right\}}. \end{aligned} \tag{2.30}$$

În cazul „simetric", adică două faze 1 interacţionând prin mediul 3, se obţine relaţia mai simplă

$$A = A_{=0} + A_{\nu>0} = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}. \tag{2.31}$$

Coroborând expresia lui A, prezentată mai sus, cu formulele din Fig.2.5 ce corespund diferitelor geometrii ale sistemelor de corpuri, se pot trage câteva concluzii:

1) Forţa van der Waals dintre două corpuri *identice* este întotdeauna atractivă (A pozitiv), în timp ce între corpuri *diferite,* dar într-un mediu, ea poate fi sau atractivă sau repulsivă (A negativ).

2) Forţa van der Waals între oricare două corpuri condensate aflate în vid (sau aer) — $\varepsilon_3 = 1$ sau $n_3 = 1$ — este întotdeauna atractivă.

3) Constanta Hamaker dintre două medii identice ce interactionează prin intermediul unui al treilea mediu rămâne neschimbată dacă cel doua tipuri de medii se schimbă între ele. Altfel spus, două corpuri de tip 1 într-un mediu de tip 3 se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

comportă la fel ca două corpuri de tip 3 într-un mediu de tip 1. Un exemplu interesant este dat de faptul că o peliculă de lichid în aer tinde să se subţieze — interacţie atractivă ale celor două suprafeţe ce delimitează aerul în mediul lichid — după cum şi două picături de lichid aflate în aer se atrag .

4) Contribuţia pur entropică, $A_{\nu=0}$, nu este nciodată mai mare decât $\frac{3}{2}kT$ sau $3 \times 10^{-21}J$ la $300K$. Comparând-o cu contribuţia de dispersie, $A_{\nu>0}$, de ordinul a $10^{-19}J$, se observă că valoarea contribuţiei entropice este mică.

În formula (2.27) ca şi în formulele ce urmează se face referire în mod expres la un mediu dielectric, adică la un *izolator*. Dacă vrem să calculăm constanta Hamaker între corpuri metalice trebuie folosită formula aproximativă

$$\varepsilon(\nu) = 1 - \nu_e^2/\nu \tag{2.32}$$

sau

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \nu_e^2/\nu, \qquad \text{şi} \qquad \varepsilon(0) = 0. \tag{2.33}$$

ν_e este frecvenţa de plasmă a gazului de electroni liberi, de obicei în jurul a $(3 \div 5) \times 10^{15}Hz$. Cu această expresie, în cazul a două metale ce interacţionează în vid, se obţine

$$A \approx \left(3/16\sqrt{2}\right) h\nu_e \approx 4 \times 10^{-19}J. \tag{2.34}$$

Datorită polarizabilităţilor mari reflectate prin valorile mari ale constantelor dielectrice şi ale indicilor de refracţie, constantele Hamaker ale metalelor pot fi cu un ordin de mărime mai mari decât cele ale materialelor neconductoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.3 Forţe van der Waals repulsive; pelicule ce udă pereţii

Formula (2.30) arată că valoarea constantei Hamaker este negativă, având ca rezultat o repulsie între suprafeţe plane, ori de câte ori constanta dielectrică a mediului dintre suprafeţe are o valoare cuprinsă între valorile constantelor dielectrice ale celor două corpuri cu suprafeţe plane. În acest mod teoria Lifshitz poate explica când şi de ce un lichid udă pereţii vasului sau, mai general, când şi de ce o picătură de lichid pe o suprafaţă plană formează un unghi de contact cu suprafaţa mai mic decât $\frac{\pi}{2}$. (Fig.2.8).

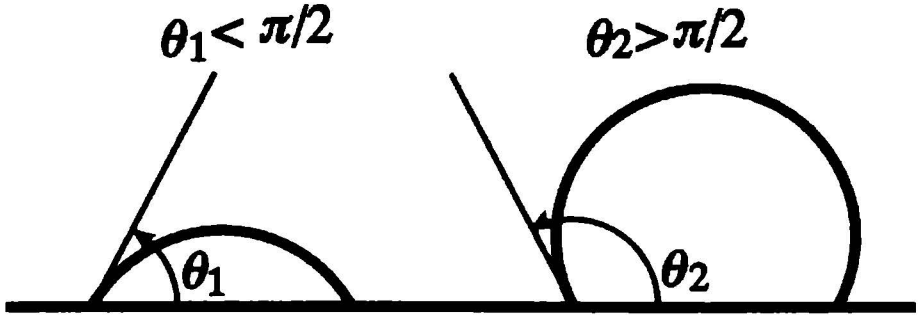


Fig.2.8 Unghiul de contact cu o suprafaţă

Unul dintre succesele teoriei lui Lifshitz a constat în explicarea proprietăţilor heliului lichid de a uda pereţii recipientului care îl conţine. Se ştie că heliul lichid se întinde rapid şi puternic pe orice suprafaţă, iar dacă este păstrat într-un vas se urcă pe pereţii vasului şi coboară pe pereţii exteriori ai acestuia, dispărând în final din recipient. Acest lucru se întâmplă deoarece constanta dielectrică a heliului lichid, $\varepsilon = n^2 = 1,057$, este mai mică decât a oricărui alt mediu, cu excepţia vaporilor de heliu. Putem considera astfel că avem două suprafeţe, una din ele constând din peretele vasului şi alta delimitând mediul de vaporii săi. Interacţia dintre suprafeţe se face prin intermediul heliului lichid. Constanta Hamaker A fiind negativă, se va obţine o forţă pe unitatea de suprafaţă, deci o presiune, ce tinde să despartă cele două suprafeţe; cu alte cuvinte grosimea peliculei de heliu creşte. Heliul din vas va urca în peliculă pentru a micşora energia van der Waals. Acestei acţiuni i se va opune atracţia gravitaţională, rezultând în final o grosime de echilibru a filmului de heliu.

Să considerăm o peliculă de arie unitate şi masă m, având densitatea ρ şi grosimea D aflată la înălţimea h de la baza lichidului (Fig.2.9). Energia liberă totală a acestei pelicule este

$$G(D) = -\frac{A}{12\pi D^2} + mgh = -\frac{A}{12\pi D^2} + \rho ghD, \tag{2.35}$$

deoarece $m = \rho DS = \rho D$ pentru aria unitate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

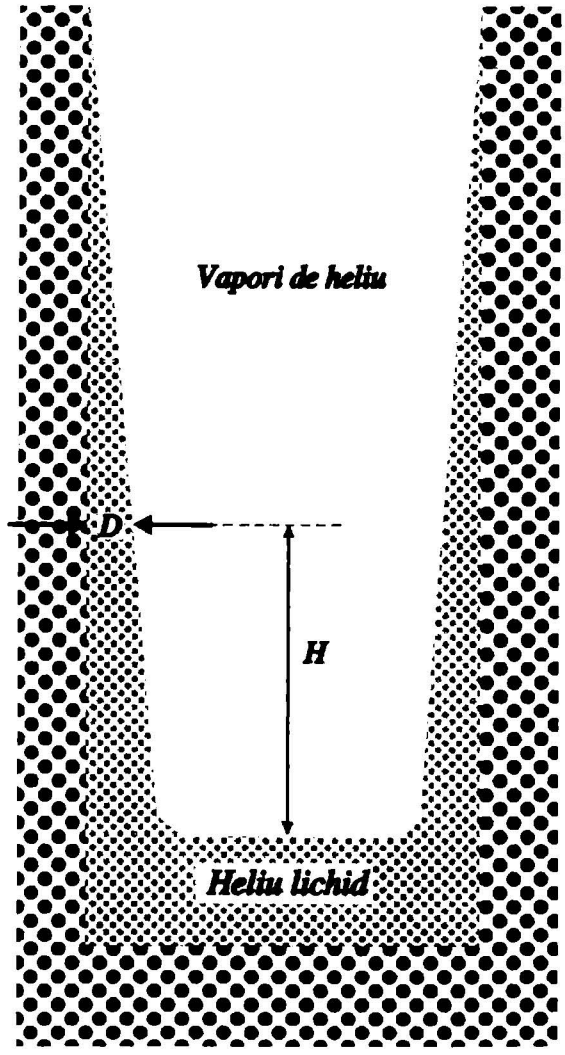


Fig.2.9 Vas Dewar cu heliu lichid.

Grosimea de echilibru pentru înălţimea h se obţine punând condiţia $\frac{\partial G}{\partial D} = 0$, adică

$$A/6\pi D^3 + \rho g h = 0, \tag{2.36}$$

din care se obţine grosimea filmului în funcţie de h

$$D = \sqrt[3]{-A/6\pi\rho g h}. \tag{2.37}$$

Ecuaţia (2.37) are soluţie acceptabilă pentru D numai când A este negativ. În cazul heliului lichid pe o suprafaţă clivată de CaF_2 valoarea lui A este $-5,9 \times 10^{-21} J$, iar $\rho_{heliu} = 1,4 \times 10^2 kg/m^3$. Se obţine atunci grosimea D

$$D = \frac{28}{\sqrt[3]{h\,(cm)}} nm. \tag{2.38}$$

Experienţa arată că la $h = 1000cm$, $D = 2,8nm$, rezultat în deplină concordanţă cu formula (38). În schimb la $h = 1cm$ s-a măsurat $D = 21,5nm$ şi nu $D = 28nm$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cât ne-am aştepta. Această deosebire se explică prin efectele de retardare ce apar la grosimi mai mari de $6nm$ şi care micşorează energia de dispersie.

Revenind la relaţia (2.36), se observă că primul termen este presiunea repulsivă van der Waals şi relaţia se poate rescrie astfel

$$P(D) = -\rho g h \tag{2.39}$$

Această expresie este valabilă pentru orice tip de presiune repulsiva (negativă) indiferent de originea concretă a interacţiei.

Este important să observăm faptul că grosimea de echilibru a filmului de heliu în orice punct al vasului nu depinde de faptul că filmul este în contact cu un rezervor de heliu lichid aflat la baza vasului. Dacă un astfel de rezervor n-ar exista, echilibrul tot se va stabili, dar prin intermediul vaporilor (deşi timpul de atingere a echilibrului va fi mai lung). Această abordare este mult mai interesantă pentru că leagă grosimea filmului de presiunea de vapori şi nu de înălţime, putând fi folosită şi în cazul în care există pelicule de lichid pe suprafeţe orizontale. Se ştie că (cf. şi expresia 1.10) $p = p_0 e^{-mgh/kT}$, astfel încât condiţia de echilibru (2.39) devine

$$P(D) = \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{RT}{V} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \tag{2.40}$$

unde v şi V sunt, respectiv volumul molecular şi volumul molar.

Forţele van der Waals nu pot, ele singure, explica toate fenomenele de udare ale suprafeţelor. De exemplu, în cazul unui film de apă pe o hidrocarbură, constanta Hamaker este negativă şi ne aşteptăm la o anumită dependenţă de grosime a filmului în funcţie de presiunea vaporilor de apă. Se ştie însă bine că apa nu udă hidrocarburile. Acest lucru se datoreşte faptului că în interiorul peliculei apar forţe hidrofobe atractive care sunt mai puternice decât forţele van der Waals repulsive. Merită să menţionăm faptul că proprietăţile pe care le au unele lichide de a uda anumite suprafeţe pot avea consecinţe dintre cele mai importante. De exemplu, udarea suprafeţei unei aeronave la temperaturi scăzute poate duce la creşterea unui strat de ghiaţă suficient de gros pentru a putea provoca o catastrofă; udarea izolatoarelor unor linii de înaltă tensiune poate duce la scurt-circuite, etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.4 Forţele dintre suprafeţe încărcate electric aflate într-un mediu lichid

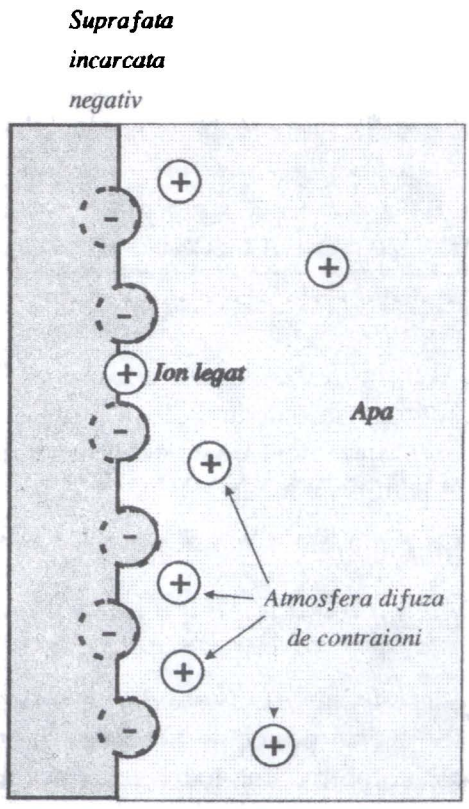


Fig.2.10 Sarcina negativă pe suprafaţa unui corp în contact cu apa.

Situaţiile în care forţele van der Waals, ele singure, determină interacţia netă între particule sunt puţine. În cele mai multe cazuri reale, pe lângă forţele van der Waals apar şi forţe electrostatice cu rază de acţiune ceva mai mare, ale căror efecte sunt deosebit de importante.

După cum s-a văzut până acum, interacţia van der Waals între particule identice — plasate în orice mediu, nu numai în vid — este întotdeauna atractivă. Astfel, ne-am aştepta ca toate particulele dizolvate să coaguleze rapid şi să dea naştere unui precipitat solid. Acest fapt nu are loc întotdeauna fiindcă particulele ce se găsesc în suspensie în apă sau în alt lichid cu constantă dielectrică mare sunt, de regulă, încărcate electric, apărând astfel forţe electrostatice repulsive ce împiedică coagularea.

De unde poate proveni această incărcare electrică a suprafeţelor ce delimitează particule imersate în lichid? În principal, există două surse:

i) prin ionizarea sau disocierea unor grupări chimice din suprafaţă, de exemplu disocierea protonilor din grupările carboxil de la suprafaţă ($-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$) care lasă în urmă o sarcină superficială negativă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ii) prin adsorbţia (capturarea) ionilor din soluţie pe suprafaţa iniţial neîncărcată, cum ar fi, de exemplu, fixarea ionilor Ca^{2+} la capetele negative ale zwitterionilor, ducând la o sarcină superficială pozitivă.

Desigur, ionii din soluţie pot fi atraşi în siturile de sarcină contrară de pe suprafaţă, de exemplu, cationul Ca^{2+} pe situl anionic COO^-. Acest proces se numeşte *schimb de ioni*.Oricare ar fi *mecanismul de încărcare*, sarcina superficială finală este echilibrată de o zonă de *contraioni* de sarcină egală, dar opusă ca semn, celei de pe suprafaţă. Sarcina de pe suprafaţă şi atmosfera de contraioni în agitaţie termică rapidă din vecinătatea sa formează o *pătură electrică dublă*.

II.4.1 Suprafeţe încărcate în apă pură

Să considerăm cazul simplu în care în afara ionilor H_3O^+ şi OH^- cu concentraţii de $10^{-7}M$ în apă pură, singurii ioni din soluţie sunt cei ce s-au desprins de pe suprafaţă. Care vor fi ecuaţiile fundamentale ce guvernează distribuţia contraionilor în soluţie între două suprafeţe similare încărcate electric?

Vom alege originea axei Ox (normală pe suprafeţele paralele) la mijlocul distanţei D dintre suprafeţe. Potenţialul chimic al contraionilor din soluţie este dat de relaţia

$$\mu = zeV + kT \ln \rho, \tag{2.41}$$

unde $V(x)$ este potenţialul electric, iar $\rho(x)$ este densitatea numerică (concentraţia) de ioni cu valenţa z în jurul oricărui punct de abscisă x dintre cele două suprafeţe. Vom presupune că cele două suprafeţe sunt foarte extinse în aşa fel încât problema să poată fi tratată unidimensional. Deoarece numai diferenţele de potenţial au sens fizic, putem fixa $V_0 = V(0) = 0$ pe planul median ($x = 0$), unde $\rho(0) = \rho_0$, iar $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$ din motive de simetrie.

La echilibru, potenţialul chimic are aceeaşi valoare peste tot şi din relaţia (2.41) se obţine distribuţia Boltzmann a contraionilor ca funcţie de x

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-zeV/kT}. \tag{2.42}$$

Problema fiind electrostatică, o altă legătură între $\rho(x)$ şi $V(x)$ este dată de *ecuaţia lui Poisson*

$$ze\rho = -\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right) \tag{2.43}$$

care, combinată cu distribuţia Boltzmann (2.42), ne conduce la *ecuaţia Poisson-Boltzmann*

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -ze\rho(x)/\varepsilon\varepsilon_0 = -(ze\rho_0/\varepsilon\varepsilon_0)\, e^{-zeV(x)/kT}. \tag{2.44}$$

Prin rezolvarea ecuaţiei Poisson-Boltzmann se obţin potenţialul electric $V(x)$, câmpul electric $E(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$ precum şi densitatea contraionilor $\rho(x)$ în orice punct

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dintre cele două suprafeţe. Soluţia ecuaţiei (2.44) va depinde de densitatea contraionilor în planul median, ρ_0. Deoarece experimental această valoare nu se determină uşor, va trebui să legăm valoarea lui $V(x)$ de sarcina de pe suprafaţă. Ecuaţia (2.44) fiind de ordinul al doilea, rezolvarea ei necesită două condiţii pe frontieră. După cum am mai stabilit, din considerente de simetrie, $E_0 = -\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$. A doua condiţie provine din neutralitatea electrică a sistemului, adică sarcina totală a contraionilor dintre cele două suprafeţe trebuie să fie egală (şi opusă ca semn) cu sarcina de pe suprafeţe. Fie σ densitatea de sarcină de pe suprafeţe. Condiţia de neutralitate se poate scrie (ţinând seama şi de simetria faţă de x)

$$\begin{aligned}\sigma &= -\int_0^{D/2} ze\rho dx = +\varepsilon\varepsilon_0 \int_0^{D/2} \frac{d^2V(x)}{dx^2}dx = \varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_{D/2} \\ &= \varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_s = -\varepsilon\varepsilon_0 E_{D/2}, \end{aligned} \tag{2.45}$$

adică $E_{D/2} = -\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}$. Dacă condiţia de neutralitate s-ar aplica zonei din stânga planului median (x negativ), s-ar obţine $E_{-D/2} = +\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}$. Valoarea absolută a câmpului pe cele două suprafeţe ($x = \pm\frac{D}{2}$) este aceeaşi, $E_s = \frac{|\sigma|}{\varepsilon\varepsilon_0}$.

Cât de mare poate fi acest câmp? Considerând o densitate de sarcină mare, $\sigma = 0,3C/m^2$ (ce corespunde unei sarcini elemetare pe $0,5nm^2$ — valoare tipică unei suprafeţe complet ionizate), se poate estima imediat un câmp electric de $4 \times 10^8 V/m$. El este de acelaşi ordin de mărime cu câmpul dat la distanţa de $0,25nm$ de o sarcină elementară aflată în apă . Ca şi în cazul ionilor monovalenţi, aşa cum s-a discutat deja, câmpul dat de o suprafaţă în apă nu va reuşi să introducă o ordonare puternică a moleculelor de apă la suprafaţa considerată.

Prin diferenţierea relaţiei Boltzmann (2.42) şi folosirea ecuaţia Poisson-Boltzmann, se obţine

$$\begin{aligned}\frac{d\rho(x)}{dx} &= -\frac{ze\rho_0}{kT}e^{-zeV(x)/kT}\left(\frac{dV(x)}{dx}\right) \\ &= \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{kT}\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)\left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT}\frac{d}{dx}\left(\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)^2\right). \end{aligned} \tag{2.46}$$

Integrând de la 0 la x,

$$\rho(x) - \rho_0 = \int_0^x d\rho = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT}\int_0^x d\left(\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)^2\right) = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT}\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_x^2, \tag{2.47}$$

astfel încât

$$\rho(x) = \rho_0 + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT}\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)_x^2. \tag{2.47}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Relaţia (2.47) exprimă densitatea de ioni ρ în orice punct x în funcţie de valoarea ρ_0 pe planul median şi de pătratul câmpului electric în punctul x. În particular, la suprafaţă se va obţine ρ_s — *valoarea de contact*,

$$\rho_s = \rho_0 + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT}. \tag{2.48}$$

Se observă, deci, că densitatea contraionilor la suprafaţă depinde numai de sarcina superficială pe suprafaţă, σ, şi de concentraţia contraionilor pe planul median. Valoarea lui ρ_s nu este niciodată mai mică decât $\sigma^2/2\varepsilon\varepsilon_0 kT$ chiar pentru suprafeţe izolate, adică în cazul în care cele două suprafeţe sunt atât de îndepărtate încât $\rho_0 \to 0$. De exemplu, în cazul unei suprafeţe izolate, în apă, cu densitatea $\sigma = 0,2C/m^2$ la $293K$

$$\rho_s = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT} = 7,0 \times 10^{27} m^{-3}$$

valoare care corespunde unei concentraţii de aproximativ $12M$ ($1M = 1\ mol/dm^3 = 6,022 \times 10^{26} m^{-3}$).

Soluţia ecuaţiei Poisson-Boltzmann cu condiţiile $V(0) = 0$ şi $(dV(x)/dx)_{x=0} = 0$ este

$$V(x) = \frac{kT}{ze} \ln\left(\cos^2 Kx\right) \tag{2.49}$$

sau

$$e^{-zeV(x)/kT} = \frac{1}{\cos^2 Kx}, \tag{2.50}$$

unde K este o constantă a cărei expresie este

$$K^2 = (ze)^2 \rho_0 / 2\varepsilon\varepsilon_0 kT. \tag{2.51}$$

Această relaţie de definiţie a lui K nu este însă foarte utilă deoarece conţine mărimea ρ_0, inaccesibilă experienţei. Dacă însă derivăm soluţia (2.49), obţinem

$$\begin{aligned} E(x) &= -\frac{dV(x)}{dx} = (2kTK/ze)\,\mathrm{tg}\,(Kx), \\ E(D/2) &= -\left.\frac{dV(x)}{dx}\right|_{D/2} = (2kTK/ze)\,\mathrm{tg}\,(KD/2) = -\frac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}. \end{aligned} \tag{2.52}$$

Concentraţia cationilor ca funcţie de x este

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-zeV(x)kT} = \rho_0 / \cos^2 Kx = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kT}{(ze)^2} \frac{K^2}{\cos^2 Kx} \tag{2.53}$$

şi poate fi cunoscută dacă se determină din (2.52) valoarea lui K în funcţie de σ şi D.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

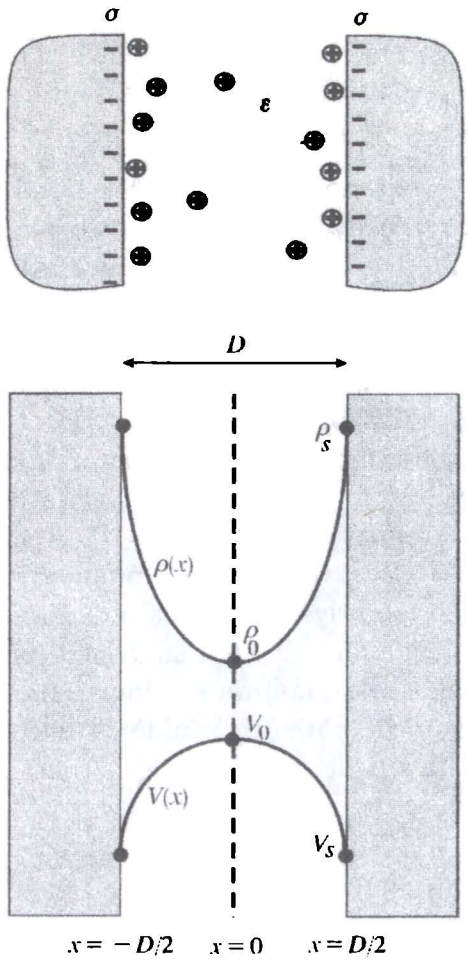


Fig.2.11 Densitatea de sarcină şi potenţialul electric.

Este util să facem o estimare numerică a mărimilor ce intră în formulele stabilite anterior. Fie două suprafeţe cu proprietăţi identice încărcate cu densitatea superficială de sarcină $|\sigma| = 0,2C/m^2$ şi plasate în apă la distanţa de $2nm$ una de cealaltă ($D = 2nm$). Considerând că ionii disociaţi sunt monovalenţi ($z = 1$) din expresia (2.52) se poate calcula $K = 1,3361 \times 10^9 m^{-1}$, la $293K$. Din (2.51) rezultă imediat că $\rho_0 = 0,40 \times 10^{27} m^{-3}$. Mai departe, folsind relaţiile (2.49, 2.52, 2.53), se obţin valorile

	$\lvert V\rvert\,(mV)$	$\lvert E\rvert\,(V/m)$	$\rho\,(m^{-3})$	
La $x = 1nm$ („valoarea de contact" la suprafaţă)	74	$2,8 \times 10^8$	$7,4 \times 10^{27}$	$(12M)$
La $x = 0,8nm$ ($0,2nm$ de la suprafaţă)	37	$1,2 \times 10^8$	$1,7 \times 10^{27}$	$(3M)$
La $x = 0$ (pe planul median)	0	0	$0,4 \times 10^{27}$	$(0,7M)$

În Fig.2.11 se observă faptul că ionii din soluţie sunt concentraţi în apropierea celor două suprafeţe, formând împreună cu aceste suprafeţe câte o pătură dublă încărcată electric.După cum este bine cunoscut din electrostatică, câmpul electric creat de o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

suprafaţă plană încărcată este normal pe aceasta, omogen dacă suprafaţa este foarte extinsă şi are valoarea $E = \sigma/2\varepsilon\varepsilon_0$. Două astfel de suprafeţe încărcate cu densităţi egale dar opuse ca semn formează un condensator al cărui câmp este $E = \dfrac{\sigma}{\varepsilon\varepsilon_0}$ între cele două suprafeţe şi zero în exterior. Dacă însă cele două suprafeţe sunt încărcate cu densităţi de sarcină de acelaşi semn, câmpul între plane trebuie să se *anuleze* dacă în aceeaşi zonă nu sunt şi alţi *ioni liberi*. Adică, atunci când s-ar introduce contraioni între două astfel de plane, aceştia n-ar trebui să simtă influenţa nici unui câmp electric. Motivul pentru care ei se strâng în vecinătatea suprafeţelor nu provine din faptul că ar fi atraşi de suprafaţă, ci din faptul că între ionii liberi încărcaţi cu sarcini de acelaşi semn se exercită forţe de respingere. Dacă nu ar exista entropia de amestec, cu alte cuvinte agitaţia termică, contraionii ar fi lipiţi de cele două suprafeţe. Acest balans dintre acţiunea forţelor de respingere şi agitaţia termică conduce în cele din urmă la expresiile deja calculate pentru $\rho(x)$, $V(x)$ şi $E(x)$. În fond, în toate calculele de mai sus, densitatea de sarcină σ apare numai din condiţia de neutralitate electrică (2.45).Consideraţiile calitative de mai sus sunt foarte importante întrucât ne sugerează faptul că existenţa unor forţe de respingere între ioni trebuie să conducă, per ansamblu, la o forţă netă (macroscopică) de respingere între suprafeţe. Exprimând această forţă pe unitatea de arie, putem conchide că între suprafeţe se dezvoltă o presiune repulsivă, iar aceasta trebuie să fie legată de concentraţia contraionilor, aşa cum se observă şi din relaţia termodinamică următoare

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v = \frac{1}{\rho}, \tag{2.54}$$

unde v este volumul molecular iar temperatura este menţinută constantă (proces izoterm). Să vedem cum se modifică presiunea calculată într-un punct x atunci când variem distanţa dintre plane, adică atunci când aducem cele două plane de la infinit ($\xi = \infty$, unde $P = 0$) până la distanţa D ($\xi = D/2$, $P = P(x; D)$). Relaţia (2.54) se mai poate scrie

$$\frac{\partial\mu}{\partial\xi}\cdot\frac{\partial\xi}{\partial P} = \frac{1}{\rho}$$

sau

$$\begin{aligned}\frac{dP}{d\xi} &= \rho\frac{d\mu}{d\xi} = ze\rho\frac{dV}{d\xi} + kT\frac{d\rho}{d\xi}\\ &= -\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV}{d\xi}\right)\left(\frac{d^2V}{d\xi^2}\right) + kT\frac{d\rho}{d\xi}.\end{aligned} \tag{2.55}$$

În relaţia (2.55) am utilizat atât expresia (2.41) cât şi ecuaţia Poisson (2.43). În plus, mărimile V, ρ şi derivatele lor sunt calculate într-un punct fix, x, variaţia făcându-se faţă de distanţa variabilă ξ dintre plane. Integrând expresia (55), ţinând cont că $P(\xi = \infty) = 0$ şi

$$\frac{d}{d\xi}\left(\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2\right) = 2\left(\frac{dV}{d\xi}\right)\left(\frac{d^2V}{d\xi^2}\right),$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

obţinem

$$P(D)-P(\infty)=-\frac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2_{\xi=D/2}+kT\rho_{\xi=D/2}+\frac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2_{\xi=\infty}-kT\rho_{\xi=\infty} \quad (2.56)$$

unde mărimile din expresia anterioară sunt calculate toate pentru acelaşi punct x, dar când planele sunt la distanţa D sau la distanţa ∞. Atunci când nu sunt electroliţi dizolvaţi în soluţie în mod special, $\rho_\infty(0)$ trebuie să fie 0. Relaţia (2.56) se simplifică şi devine

$$P(D)=-\frac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2_{\xi=D/2}+kT\rho_{\xi=D/2}. \quad (2.57)$$

Folosind expresia (2.47), se obţine

$$P(D)=kT\rho_0(D), \quad (2.58)$$

unde $\rho_0(D)$ reprezintă concentraţia pe planul median atunci când distanţa dintre plane este D. Utilizând relaţia (2.48) se găseşte o altă expresie pentru $P(D)$, şi anume

$$P(D)=kT\rho_0(D)=kT\left[\rho_s(D)-\frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT}\right],$$

adică

$$P(D)=kT\left[\rho_s(D)-\rho_s(\infty)\right]. \quad (2.59)$$

Cu alte cuvinte, se poate spune că presiunea este dată de creşterea concentraţiei ionilor în vecinătatea suprafeţelor atunci când acestea se apropie unele de celelalte. Această relaţie este foarte importantă şi se numeşte *teorema valorii de contact*. Ea este valabilă atât timp cât nu există o interacţie între contraioni şi suprafeţe, în sensul inexistenţei unei adsorbţii a contraionilor pe suprafeţe ce ar avea ca efect o micşorare atât a sarcinii totale a contraionilor cât şi a densităţii de sarcină σ.

Revenind la expresia (2.58) şi folosind definiţia (2.51), se obţine şi următoarea relaţie

$$P=kT\rho_0=2\varepsilon\varepsilon_0(kT/ze)^2K^2. \quad (2.60)$$

În exemplul anterior, $\sigma=0,2C/m^2$, $D=2nm$ şi rezulta $K=1,336\times10^9m^{-1}$. Se poate calcula uşor presiunea repulsivă între suprafeţe, $P=1,7\times10^6N/m^2$ sau $17atm$. De notat că această valoare depăşeşte orice atracţie van der Waals posibilă la această distanţă. Într-adevăr, la o valoare tipică a constantei Hamaker, $A\approx10^{-20}J$, presiunea atractivă van der Waals va fi numai $A/12\pi D^3\approx3\times10^4N/m^2$ sau în jurul a $0,3atm$.

În natură această presiune electrostatică controlează umflarea argilelor în apă. Argilele comune sunt nişte roci alcătuite din lamele foarte subţiri, 1 până la $2nm$ în grosime, şi ale căror suprafeţe în contact cu apa cedează ioni de Na^+, K^+ şi Ca^{2+}. Presiunea rezultată face ca lamelele să se distanţeze lăsând loc pentru apă, în final volumul argilelor putând ajunge la o valoare de până la 10 ori mai mare decât cea iniţială.

Înrudită strâns cu efectul de mai sus este şi existenţa unor filme groase de apă pe suprafeţe de sticlă. Se vede din ecuaţia (2.52) că pentru distanţe D mari şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

densităţi de sarcină σ mari, valoarea lui $KD/2$ trebuie să se apropie de $\pi/2$, adică $K \to \pi/D$. În aceste condiţii, presiunea dată de (2.60) devine

$$P(D) = 2\varepsilon\varepsilon_0 (\pi kT/ze)^2 / D^2 \tag{2.61}$$

cunoscută sub numele de *ecuaţia Langmuir*. Această ecuaţie se poate utiliza pentru calculul grosimii de echilibru a unei pelicule de apă pe suprafaţa unei sticle.

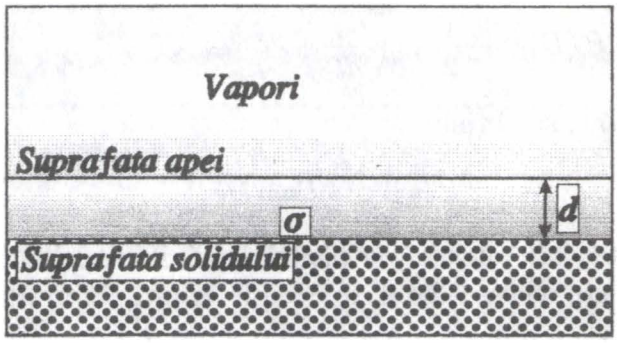


Fig.2.12 O peliculă de apă pe o suprafaţă plană în atmosferă de vapori

În Fig.2.12 se observă că interfaţa apă aer înlocuieşte planul median din consideraţiile anterioare, adică pentru un film cu grosimea $d = D/2$ vom avea

$$P(d) = \varepsilon\varepsilon_0 (\pi kT/ze)^2 / 2d^2. \tag{2.62}$$

Această presiune este analogă celei discutate în ecuaţia (2.40) — desigur, mărimea şi dependenţa de grosimea d fiind diferite

$$P(d) = (kT/v) \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) = \varepsilon\varepsilon_0 (\pi kT/ze)^2 / 2d^2, \tag{2.63}$$

sau

$$d(p) = \frac{\pi}{ze} \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kTv}{2 \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right)}}, \tag{2.64}$$

unde v este volumul moleculei de apă, p este presiunea vaporilor de apă, iar p_{sat} este presiunea de saturaţie a apei (la temperatura T). Când p tinde către p_{sat}, grosimea d tinde către infinit, adică vaporii se condensează pe suprafaţa de sticlă formând faza lichidă.

În 1938 Langmuir a folosit relaţia (2.62) pentru a explica de ce creşterea nivelului apei într-un tub capilar este mai mare decât cea aşteptată.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.4.2 Controlul sarcinii

Dacă ne reîntoarcem la expresia (2.52) se observă că la limita $D \to 0$, $K^2 \to -\sigma ze/\varepsilon\varepsilon_0 kTD$ (N.B., z şi σ au întotdeauna semne opuse). Atunci, presiunea repulsivă (*cf.* (2.60)) tinde la infinit conform relaţiei

$$P(D \to 0) = -2\sigma kT/zeD. \tag{2.65}$$

Din expresiile (2.53) şi (2.51) se vede că şi densitatea contraionilor se uniformizează atunci când $D \to 0$, şi anume

$$\rho(x) \approx \rho_s \approx \rho_0 \approx -2\sigma/zeD. \tag{2.66}$$

Dar relaţia $2\sigma/zeD$ reprezintă densitatea numerică de contraioni dintre suprafeţe, presiunea limită (2.65) nefiind altceva decât presiunea unui gaz ideal cu aceaşi densitate numerică ca şi a contraionilor. O valoare infinită a presiunii din relaţia (2.65) nu poate fi acceptată; această comportare nefizică ar proveni din faptul că am presupus că densitatea σ este fixată, adică suprafeţele rămân complet ionizate chiar şi atunci când o presiune mare din exterior ar forţa contraionii să se apropie mult de suprafaţă. Este mult mai normal să considerăm că sub acţiunea presiunii crescute o parte din contraioni sunt readsorbiţi pe suprafaţă — neutralizând şi o parte din sarcina σ. Deci, la valori mici ale lui D, densitatea de sarcină σ trebuie să fie o funcţie proporţională cu D. Altfel spus atunci când $D \to 0$ este necesar ca şi $\sigma \to 0$. Se poate vorbi astfel de un efect de *control al sarcinii.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.5 Suprafeţe încărcate în soluţii de electroliţi

Toate consideraţiile de până acum sunt într-o oarecare măsură idealizate. Cel mai adesea, interacţia dintre particulele care au suprafeţele încărcate electric se realizează într-o soluţie ce conţine deja ioni de electroliţi, provenind din săruri inorganice disociate. În fluidele organismelor animale concentraţia ionilor este în jurul a $0,2M$, în special $NaCl$ sau KCl dar şi cantităţi mai mici de $MgCl_2$ şi $CaCl_2$. Compoziţia în săruri a oceanelor păstrează aceste proporţii, dar la o concentraţie mai mare, în jurul a $0,6M$. Chiar şi "apa pură" la $PH = 7$ este, strict vorbind, o soluţie de electroliţi, conţinând $10^{-7}M$ ioni H_3O^+ şi OH^-, fapt ce nu poate fi neglijat în toate situaţiile. De exemplu, în cazul unei suprafeţe izolate încărcate, plasată într-un solvent ce n-ar conţine alţi ioni în afara contraionilor, adică $D \to \infty$, s-ar obţine $KD \to \pi$ şi $V(0) \to \infty$ (cf. relaţiile (2.49) şi (2.52)). Această situaţie complet nerealistă este amendată de îndată ce solventul conţine o mică concentraţie de electroliţi.

Fie o suprafaţă izolată, sau două suprafeţe aflate la distanţă mare una de cealaltă, într-o soluţie de electroliţi în apă (Fig.2.13).În acest caz este mai convenabil ca valoarea $x = 0$ să fie aleasă pe suprafaţă şi nu pe planul median. Mutatis mutandis, toate relaţiile obţinute până acum se pot aplica şi cazului în care în soluţie sunt diferite tipuri i de ioni (de valenţă z_i) atâta timp cât densitatea netă de sarcină într-un punct x se exprimă ca $\sum_i z_i e\rho_i(x)$, iar concentraţia totală a ionilor se exprimă ca $\sum_i \rho_i(x)$. Distribuţia Boltzmann a ionilor din specia i în poziţia x devine

$$\rho_i(x) = \rho_{\infty i} e^{-z_i eV(x)/kT}, \tag{2.67}$$

în timp ce la suprafaţă, $x = 0$, valorile de contact ale lui ρ şi V sunt legate prin relaţia

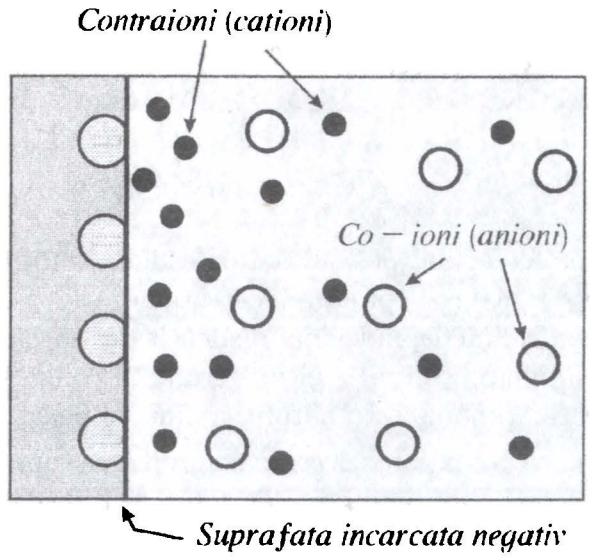
$$\rho_i(0) = \rho_{\infty i} e^{-z_i eV(0)/kT}, \tag{2.68}$$

unde $\rho_{\infty i}$ este concentraţia ionilor de specia i în volum, adică acolo unde $V(\infty) = 0$. De exemplu, dacă luăm în considerare o soluţie de $H^+OH^- + Na^+Cl^- + Ca^{2+}Cl_2^-$, se pot scrie expresiile

$$\begin{aligned}
\left[H^+\right]_x &= \left[H^+\right]_\infty e^{-eV(x)/kT}, & \left[H^+\right]_0 &= \left[H^+\right]_\infty e^{-eV(0)/kT}, \\
\left[Na^+\right]_x &= \left[Na^+\right]_\infty e^{-eV(x)/kT}, & \left[Na^+\right]_0 &= \left[Na^+\right]_\infty e^{-eV(0)/kT}, \\
\left[Ca^{2+}\right]_x &= \left[Ca^{2+}\right]_\infty e^{-2eV(x)/kT}, & \left[Ca^{2+}\right]_0 &= \left[Ca^{2+}\right]_\infty e^{-2eV(0)/kT}, \\
\left[Cl^-\right]_x &= \left[Cl^-\right]_\infty e^{+eV(x)/kT}, & \left[Cl^-\right]_0 &= \left[Cl^-\right]_\infty e^{+eV(0)/kT},
\end{aligned} \tag{2.69}$$

unde $[Na^+]$, etc., sunt exprimate în unităţi convenabile de concentraţie, cum ar fi M ($1M = 1mol/dm^3$ şi corespunde unei densităţi numerice de $6,022 \times 10^{26} m^{-3}$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



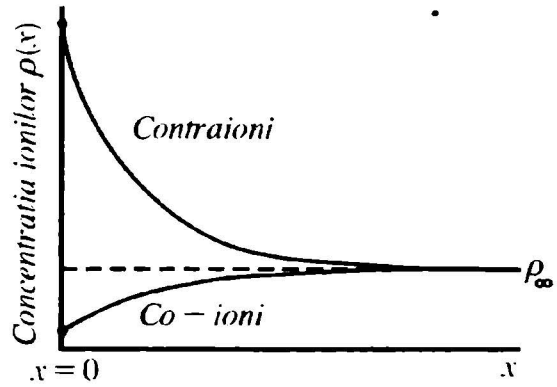


Fig.2.13 Suprafaţă izolată într-o soluţie de electroliţi

II.5.1 Ecuaţia Grahame

Să evaluăm concentraţia totală a ionilor în vecinătatea unei suprafeţe încărcate cu densitatea de sarcină σ. Din relaţia (2.48) se poate vedea imediat că

$$\sum_i \rho_{0i} = \sum_i \rho_{\infty i} + \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT} \qquad \left(m^{-3}\right). \tag{2.70}$$

Astfel, pentru $\sigma = 0,2C/m^2$ (ce corespunde unei sarcini elementare pe $0,8nm^2$ sau 80Å^2) la 25^0C, se obţine valoarea $\sigma^2/2\varepsilon\varepsilon_0 kT = 7,0 \times 10^{27}m^{-3} = 11,64M$. În cazul unui electrolit 1 : 1 dizolvat în apă, aşa cum este $NaCl$, concentraţia ionilor la suprafaţă este

$$\left[Na^+\right]_0 + \left[Cl^-\right]_0 = 11,64 + \left[Na^+\right]_\infty + \left[Cl^-\right]_\infty = 11,64 + 2\left[Na^+\right]_\infty = 11,64 + 2\left[NaCl\right], \tag{2.71}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde s-a ţinut cont de faptul că în volum concentraţiile $[Na^+]_\infty$ şi $[Cl^-]_\infty$ sunt egale între ele şi egale cu $[NaCl]$, concentraţia sării în volum. La fel, în cazul $CaCl_2$, un electrolit 2 : 1, se obţine

$$[Ca^{2+}]_0+[Cl^-]_0 = 11,64+[Ca^{2+}]_\infty+[Cl^-]_\infty = 11,64+3\,[Ca^{2+}]_\infty = 11,64+3\,[CaCl_2]\,. \tag{2.72}$$

Ionii din vecinătatea suprafeţei sunt, desigur, cu precădere *contraioni* - în exemplele de mai sus, Na^+ sau Ca^{2+} faţă de o suprafaţă încărcată negativ - iar concentraţia ionilor *în exces* faţă de cei din volum depinde doar de densitatea sarcinii de pe suprafaţă, σ, adică este *independentă* de concentraţia electrolitului în volum şi are o valoare suficientă pentru a compensa aproape în totalitate sarcina de pe suprafaţă.

Este evident faptul că potenţialul electric în apropierea suprafeţei nu mai poate depinde doar de sarcina σ de pe suprafaţă ci şi de concentraţiile de electrolit dizolvat. În cazul mai general al amestecului a doi electroliţi — $NaCl + CaCl_2$ — se poate scrie

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= 2\varepsilon\varepsilon_0 kT\left(\sum_i \rho_{0i} - \sum_i \rho_{\infty i}\right)\\ &= 2\varepsilon\varepsilon_0 kT\{[Na^+]_\infty e^{-eV(0)/kT} + [Ca^{2+}]_\infty e^{-2eV(0)/kT} + [Cl^-]_\infty e^{+eV(0)/kT}\\ &\quad - [Na^+]_\infty - [Ca^{2+}]_\infty - [Cl^-]_\infty\}.\end{aligned}$$

Ţinând cont că $[Cl^-]_\infty = [Na^+]_\infty + 2\,[Ca^{2+}]_\infty$, relaţia de mai sus devine

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= 2\varepsilon\varepsilon_0 kT\{[Na^+]_\infty\left(e^{-eV(0)/kT} + e^{+eV(0)/kT} - 2\right)\\ &\quad + [Ca^{2+}]_\infty\left(e^{-2eV(0)/kT} + 2e^{+eV(0)/kT} - 3\right)\},\end{aligned}$$

astfel încât se obţine următoarea expresie pentru sarcina σ de pe suprafaţă

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kT}\sinh\left(eV\left(0\right)/2kT\right)\left\{[NaCl] + [CaCl_2]\left(2 + e^{-eV(0)/kT}\right)\right\}^{1/2}. \tag{2.73}$$

Expresia (2.73) ne permite să-l calculăm pe $V\left(0\right)$ atunci când se cunoaşte σ, iar concentraţiile fiecărei specii de ioni la suprafaţă, ρ_{0i}, se pot obţine din relaţiile (2.68) sau (2.69). Este clar că relaţia (2.73) se referă numai la soluţia $NaCl + CaCl_2$. În alte cazuri se vor obţine alte expresii, urmându-se însă raţionamente similare. Toate aceste relaţii sunt cunoscute ca ecuaţii de tip *Grahame*.

Este instructiv să se calculeze potenţialul electric în vecinătatea unei suprafeţe încărcate negativ cu densitate de sarcină $\sigma = -0,2C/m^2$ folosindu-ne de relaţia (2.73) şi luând întâi în considerare situaţia în care în soluţie este dizolvat numai un electrolit 1 : 1 (ca $NaCl$), iar apoi şi o cantitate mică de electrolit 2 : 1 (ca, de exemplu, $CaCl_2$).

Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentratia electrolitului 1:1 (M)	$V(0)(mV)$	
	Solutie de electrolit 1:1 *pur*	*Aditional*, 3x10 ^{3}M *de electrolit* 2:1
0 (*ipotetic*)	$-\infty$	-106
10^{-7} (*apa pura*)	-477	-106
10^{-4}	-300	-106
10^{-3}	-241	-106
10^{-2}	-181	-105
10^{-1}	-123	-100
1	-67	-66

Tabelul 2.2 Variaţia potenţialului electric în vecinătatea unei suprafeţe plane, încărcate cu densitatea de sarcină -0,2C/m^2, în funcţie de concentraţia electroliţilor dizolvaţi.

De observat că în situaţia în care n-ar exista nici un fel de electrolit s-ar obţine un potenţial infinit, situaţie nerealistă întrucât chiar un lichid pur (ca şi apa) conţine întotdeauna dizolvaţi *câţiva* ioni. Din tabel se vede că atunci când densitatea de sarcină rămâne constantă, potenţialul scade pe măsură ce creşte concentraţia electrolitului 1 : 1 (în absenţa electrolitului 2 : 1). De exemplu, la o concentraţie de $10^{-7}M$ potenţialul $V(0) \approx -0,4771V$. Cu această valoare se pot calcula atât concentraţia cationilor $10^{-7} \times e^{+0,4771/0,02569} = 11,64M$ cât şi aceea a anionilor $10^{-7} \times e^{-0,4771/0,02569} = 10^{-15}M$. În schimb, la o concentraţie a electrolitului de $1M$, potenţialul este $V(0) = -0,067V$, obţinându-se concentraţiile cationilor şi anionilor de $13,57M$, respectiv $0,07M$, concentraţia totală fiind $13,64M$, valoare ce corespunde cu aceea obţinută din expresia (2.71).

Dacă am considera acum că toate soluţiile de $NaCl$ din tabel ar conţine şi o cantitate fixă de $3 \times 10^{-3}M$ $CaCl_2$, ecuaţia Grahame ne conduce la potenţialele din cea de a treia coloană. Se observă că prezenţa cationilor divalenţi are un efect puternic asupra potenţialului şi a distribuţiei contraionilor în vecinătatea suprafeţei încărcate negativ. La densitate de sarcină constantă, atunci când concentraţia electrolitului 2 : 1 depăşeşte câţiva mM, potenţialul la suprafaţă scade sub $100mV$ (în valoare absolută) indiferent de concentraţia electrolitului 1 : 1. Se poate spune că electrolitul 2 : 1 este de 100 de ori mai eficient decât electrolitul 1 : 1. În plus, chiar atunci când în volum concentraţia ionilor Ca^{2+} este mult mai mică decât cea a ionilor Na^{+}, în vecinătatea suprafeţei concentraţia ionilor de calciu o poate depăşi pe aceea a ionilor de sodiu. De exemplu, într-o soluţie de $100mM$ $NaCl + 3mM$ $CaCl_2$ în care $V(0) = -100mV$, concentraţia ionilor de calciu la suprafaţă este $[Ca^{2+}]_0 \approx 3 \times 10^{-3} \times e^{+200/25,7} \approx 7M$ în comparaţie cu aceea a ionilor de sodiu $[Na^{+}]_0 \approx 0,1 \times e^{+100/25,7} \approx 5M$.

La o concentraţie atât de mare a ionilor divalenţi aceştia se pot lega chimic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în poziţiile încărcate negativ de pe suprafaţă, micşorând concentraţia σ şi reducând şi mai mult potenţialul $V(0)$. O concentraţie de Ca^{2+} ceva mai mare de $3mM$ (în volum) poate duce chiar la neutralizarea completă a suprafeţei ($\sigma \to 0$, $V(0) \to 0$). Este evident faptul că efectul ionilor trivalenţi, ca La^{3+}, va fi chiar mai pronunţat. O concentraţie în volum mai mare de $10^{-5}M$ poate neutraliza o sarcină încărcată negativ şi poate conduce chiar la o *inversie de sarcină*, adică la o situaţie în care cationii continuă să fie adsorbiţi pe suprafaţa ce este deja încărcată pozitiv.

II.5.2 Lungimea Debye

În cazul în care potenţialele la suprafaţă nu au valori prea mari, până în $25mV$, ecuaţia Grahame se poate exprima prin

$$\sigma \approx \varepsilon\varepsilon_0 \kappa V(0), \tag{2.74}$$

unde

$$\kappa = \left(\sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2 / \varepsilon\varepsilon_0 kT \right)^{1/2} \cdot m^{-1}. \tag{2.75}$$

Potenţialul astfel obţinut este proporţional cu densitatea de sarcină de pe suprafaţă. Relaţia (2.74) este identică cu aceea care s-ar obţine în cazul unui condensator plan ale cărui armături aflate la distanţa $1/\kappa$ ar avea densităţile de sarcină $\pm\sigma$ şi s-ar afla sub o diferenţă de potenţial egală cu $V(0)$. Prin această analogie cu un condensator încărcat distribuţia ionilor în vecinătatea unei suprafeţe încărcate a primit denumirea de *dublu strat electric difuz* a cărui lungime caracteristică sau "grosime" este cunoscută sub numele de *lungime Debye*, $1/\kappa$. Referindu-ne la definiţia (2.75) se observă că lungimea Debye depinde numai de proprietăţile lichidului nu şi de cele ale suprafeţei, cum ar fi sarcina sau potenţialul. Astfel, se poate exprima lungimea Debye pentru soluţii în apă la 25^0C sub forma

$$1/\kappa = \begin{cases} 0,304/\sqrt{[NaCl]}\ nm \text{ pentru electrolit } 1:1\ (NaCl) \\ 0,176/\sqrt{[CaCl_2]}\ nm \text{ pentru electrolit } 2:1 \text{ sau } 1:2 \\ 0,152/\sqrt{[MgSO_4]}\ nm \text{ pentru electrolit } 2:2\ (MgSO_4) \end{cases} \tag{2.76}$$

De exemplu, în cazul soluţiilor de sare de bucătărie, $1/\kappa = 30,4nm$ la $10^{-4}M$, dar $9,6nm$ la $1mM$, $0,96nm$ la $0,1M$, şi $0,3nm$ la $1M$. În apă pură, la $PH = 7$, lungimea Debye este în jurul a $1\mu m$.

Distribuţia de concentraţie la distanţa x faţă de o suprafaţă izolată se obţine prin modificarea expresiei (2.47), adică

$$\sum_i \rho_i(x) = \sum_i \rho_{\infty i} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT} \left(\frac{dV(x)}{dx} \right)^2. \tag{2.77}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul unui electrolit 1 : 1 se obţine

$$\frac{dV(x)}{dx} = \sqrt{8kT\rho_{\infty i}/\varepsilon\varepsilon_0}\sinh\left(eV(x)/2kT\right),$$

relaţie care se poate integra folosindu-se integrala nedefinită $\int \operatorname{cosech}\chi d\chi = \ln\left(\tanh\left(\chi/2\right)\right)$. Se obţine

$$V(x) = \frac{2kT}{e}\ln\left[\frac{1+\gamma e^{-\kappa x}}{1-\gamma e^{-\kappa x}}\right] \approx \frac{4kT}{e}\gamma e^{-\kappa x}, \tag{2.78}$$

unde

$$\gamma = \tanh\left(eV(0)/4kT\right). \tag{2.79}$$

Notăm faptul că la numitorul expresiei $2kT/e$ ca şi în argumentul tangentei hiperbolice simbolul e este sarcina elementară şi nu baza logaritmilor neperieni.

Pentru potenţiale mari $\gamma \to 1$; în schimb, la potenţiale mai mici, expresia (2.78) se reduce la aşa numita ecuaţie *Debye-Hückel*

$$V(x) \approx V(0)\, e^{-\kappa x}, \tag{2.80}$$

unde, din nou, lungimea Debye este o caracteristică a sistemului, reprezentând distanţa la care potenţialul scade de $e \approx 2,718$ ori.

Expresia (2.78) este valabilă în cazul tuturor electroliţilor *simetrici* (1 : 1). În cazul electroliţilor *nesimetrici* (1 : 2 sau 2 : 1) expresia potenţialului $V(x)$ este mai complicată decât relaţia (2.78), dar ea se reduce la ecuaţia Debye-Hückel $V(x) = V(0)\, e^{-\kappa x}$ în aceeaşi aproximaţie cu cea a potenţialelor mici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II.6 Interacţia electrostatică de dublu strat între două suprafeţe încărcate aflate într-o soluţie de electroliţi

Să ne reamintim expresia (2.56) unde $P(D)$ şi $P(\infty)$ reprezintă presiunea într-un punct x dacă distanţa dintre plane este D sau ∞.

$$P(x;D)-P(x;\infty)=-\frac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_0\left[\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2_{\xi=\frac{D}{2}}-\left(\frac{dV}{d\xi}\right)^2_{\xi=\infty}\right]+kT\left[\sum_i\rho_i(x;D)-\sum_i\rho_i(x;\infty)\right] \tag{2.81}$$

Din expresia (2.47) putem scrie

$$\sum_i\rho_i(x)=\sum_i\rho_i(m)+\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2kT}\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)^2_x \tag{2.82}$$

pentru orice D, inclusiv $D\to\infty$; $\sum_i\rho_i(m)$ reprezintă concentraţia ionică totală pe planul median la $x=\frac{1}{2}D$. Introducând (2.82) în (2.81) şi considerând că $P(x;D=\infty)=0$ se obţine

$$P(x;D)=kT\left[\sum_i\rho_i(m;D)-\sum_i\rho_i(m;\infty)\right], \tag{2.83}$$

unde $P(x;D)$ nu depinde de x ci numai de distanţa D dintre plane. Deoarece $\sum_i\rho_i(m;\infty)$ este cunoscut din concentraţia electroliţilor din volum, problema se reduce la aflarea concentraţiei ionilor în planul median la o valoare finită a lui D. În acest caz trebuie să ţinem cont de situaţia concretă a sistemului şi, în plus, să facem şi anumite aproximaţii pentru a obţine o relaţie analitică mai simplă. În cazul electrolitului 1 : 1 ($NaCl$) expresia (2.83) devine

$$P = kT\rho_\infty\underbrace{\left[\left(e^{-eV(m)/kT}-1\right)\right.}_{\text{cationi}}+\underbrace{\left.\left(e^{+eV(m)/kT}-1\right)\right]}_{\text{anioni}}\approx e^2\left(V(m)\right)^2\rho_\infty/kT \tag{2.84}$$

unde s-a presupus că potenţialul pe planul median $V(m)$ (şi nu potenţialul la suprafaţă $V(0)$) este mic. Mai mult, dacă presupunem că potenţialul pe planul median $V(m)$ este suma potenţialelor la $x=\frac{D}{2}$ pentru fiecare suprafaţă considerată izolată, din relaţia (2.78) se obţine $V(m)\approx(8kT\gamma/e)\,e^{-\frac{\kappa D}{2}}$. Introducând această expresie în relaţia (2.84) se obţine presiunea repulsivă între două suprafeţe plane

$$P=64kT\rho_\infty\gamma^2e^{-\kappa D}. \tag{2.85}$$

Să reţinem că mărimea $\gamma=\tanh\left(zeV(0)/4kT\right)$ nu poate depăşi unitatea.

Prin integrare în raport cu D, acestei presiuni îi corespunde o energie pe unitatea de arie dată de

$$U=\left(64kT\rho_\infty\gamma^2/\kappa\right)e^{-\kappa D}. \tag{2.86}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Folosindu-se aproximaţia Derjaguin se poate scrie expresia forţei dintre două sfere de rază R, $F = \pi RU$, din care, printr-o nouă integrare, se obţine energia liberă de interacţie

$$U = \left(64\pi kTR\rho_\infty \gamma^2/\kappa^2\right) e^{-\kappa D}. \tag{2.87}$$

Se observă din nou că interacţia de dublu strat dintre suprafeţe şi particule scade exponenţial cu distanţa, mărimea caracteristică a acestei scăderi fiind lungimea Debye.

În situaţia în care potenţialul pe suprafaţă nu depăşeşte $25mV$, relaţiile de mai sus se simplifică mult. Astfel, pentru suprafeţe plane

$$P \approx 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2 \left(V(0)\right)^2 e^{-\kappa D} = 2\sigma^2 e^{-\kappa D}/\varepsilon\varepsilon_0 \tag{2.88}$$

şi

$$U \approx 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa \left(V(0)\right)^2 e^{-\kappa D} = 2\sigma^2 e^{-\kappa D}/\kappa\varepsilon\varepsilon_0 \quad \text{(pe unitatea de arie)}, \tag{2.89}$$

în timp ce pentru două sfere de rază R

$$F \approx 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0\kappa \left(V(0)\right)^2 e^{-\kappa D} = 2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}/\kappa\varepsilon\varepsilon_0 \tag{2.90}$$

şi

$$U \approx 2\pi R\varepsilon\varepsilon_0 \left(V(0)\right)^2 e^{-\kappa D} = 2\pi R\sigma^2 e^{-\kappa D}/\kappa^2\varepsilon\varepsilon_0. \tag{2.91}$$

În egalităţile de mai sus $V(0)$ şi σ sunt legate prin $\sigma = \varepsilon\varepsilon_0\kappa V(0)$, relaţie valabilă pentru potenţiale mai mici. Expresiile (2.88 – 2.91) sunt foarte utile fiind valabile pentru toţi electroliţii $1:1, 2:1, 2:2, 3:1$, sau chiar amestecuri, atât timp cât se folosesc lungimile Debye corespunzătoare calculate cu formulele (2.75) sau (2.76). În mod particular, aceste formule sunt utile atunci când sunt prezenţi electroliţi divalenţi pentru că atât sarcina de pe suprafaţă cât şi potenţialul sunt mici datorită fenomenului de adsorbţie.

Trebuie să subliniem faptul că toate formulele de mai sus ce reprezintă interacţia electrostatică între două straturi duble sunt suficient de precise numai dacă distanţa între suprafeţe depăşeşte o lungime Debye. Pentru distanţe mai mici nu mai putem obţine expresii analitice, ci se pot efectua numai calcule numerice. În cazul limită $D \to 0$

$$P(D \to 0) = kT \sum_i \rho_i(m) = -2\sigma kT/zeD \tag{2.92}$$

şi

$$U(D \to 0) = (-2\sigma kT/ze) \ln D + \text{constantă}, \tag{2.93}$$

adică atât presiunea cât şi energia de interacţie pe unitatea de suprafaţă ar tinde la infinit. O asemenea situaţie *nefizică* nici nu apare de fapt, întrucât la distanţe foarte mici are loc o adsorbţie a contraionilor în poziţiile cu sarcini pe suprafaţă, ducând şi la o micşorare a lui σ odată cu micşorarea lui D.

Interacţia totală dintre două suprafeţe trebuie să includă şi interacţia van der Waals. Spre deosebire de interacţia electrostatică de dublu strat potenţialul de interacţie van der Waals nu este practic sensibil la variaţiile de concentraţie ale electrolitului sau ale $PH-$ului. Într-o primă aproximaţie îl putem considera chiar fixat, pentru o anumită distanţă. În plus, la distanţe foarte mici, atracţia van der

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Waals depăşeşte întotdeauna repulsia de dublu strat deoarece la distanţe mici, $D \rightarrow 0$, aceasta din urmă rămâne finită sau creşte foarte lent în timp ce prima scade proporţional cu $-\frac{1}{D^n}$. Dacă vom combina aceste două tipuri de forţe vom obţine o dependenţă de distanţă a potenţialului de interacţie ca în Fig.2.14.

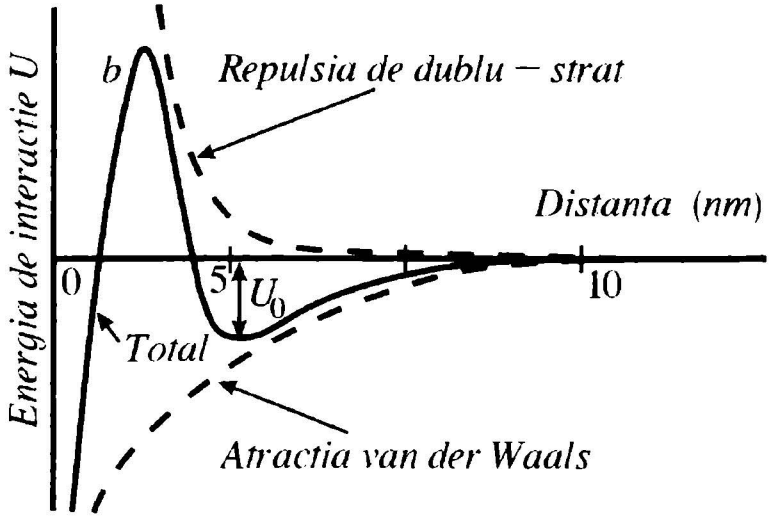


Fig.2.14 Forma generală a potenţialului de interacţie

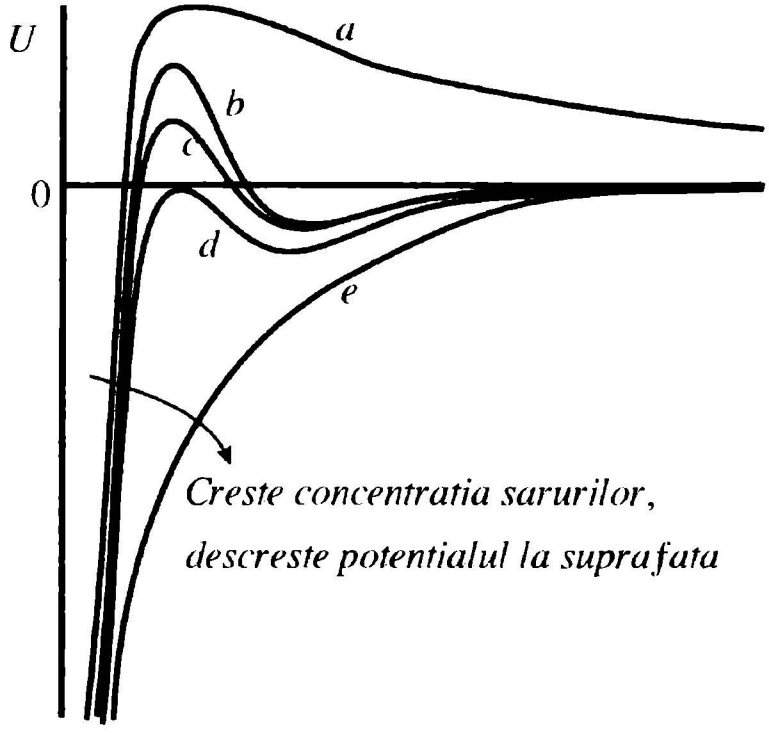


Fig.2.15 Minimul secundar în funcţie de concentraţia sărurilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

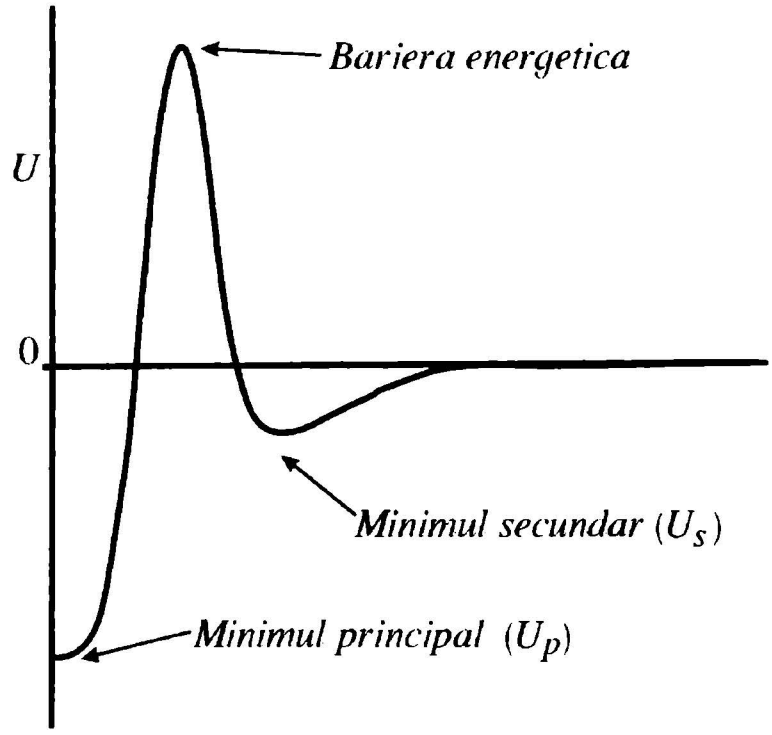


Fig.2.16 Minimul principal şi minimul secundar

În funcţie de concentraţia electrolitului şi de sarcina de pe suprafaţă pot apărea mai multe situaţii:

a) În electroliţi diluaţi corpurile cu sarcini superficiale mari (adică lungime Debye mare) interacţionează printr-o repulsie puternică ce are un maxim la o anumită distanţă, între 1 şi $4nm$, şi constituie o *barieră energetică*, Fig.2.15.*a*.

b) În soluţii de electrolit mai concentrate apare şi un *minim secundar* semnificativ, de obicei dincolo de $3nm$, inaintea barierei energetice, Fig.2.16. Minimul energiei potenţiale se numeşte *minimul primar*. În cazul unui sistem coloidal, chiar dacă starea de echilibru termodinamic este aceea ce corespunde minimului primar - de adâncime mare - bariera energetică poate fi suficient de mare pentru a împiedica un timp suficient de lung apropierea prea mare a particulelor. În această situaţie, particulele se pot afla fie în poziţia ce corespunde minimului secundar puţin pronunţat fie pot fi dispersate în soluţie. Se spune despre un astfel de coloid că este stabil din punct de vedere cinematic (spre deosebire de stabilitatea termodinamică).

c) Dacă suprafeţele au o densitate de sarcină mică, bariera energetică se micşorează mult. Fig.2.15.*c*. Acest fapt conduce la o agregare lentă a particulelor, numită *coagulare*. Depăşindu-se o anumită concentraţie a electrolitului, numită şi *concentraţia critică de coagulare*, bariera energetică poate coborî sub axa $U = 0$, caz în care particulele coagulează rapid, Fig.2.15.*d*. Astfel, coloidul este *instabil*.

d) Când sarcina superficială se apropie de zero, forma interacţiei tinde către o curbă de tipul interacţiei van der Waals pure iar cele două suprafeţe se atrag la orice distanţă s-ar afla - desigur, dacă particulele sunt de aceeaşi natură Fig 2.15.*e*. Se observă deci că principalul factor ce face ca două suprafeţe să ajungă în contact

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în minimul principal este scăderea potenţialului sau a sarcinii pe suprafaţă obţinută printr-o intensificare a adsorbţiei ionilor sau printr-o ecranare mai puternică a stratului dublu prin creşterea concentraţiei sărurilor. Totuşi, dacă sarcina de pe suprafeţe nu scade semnificativ odată cu creşterea concentraţiei sărurilor, cele două suprafeţe încă mai pot să se lege între ele, dar în poziţia minimului secundar, acolo unde adeziunea este mult mai slaba şi reversibilă.

O încercare de a descrie cantitativ asemenea fenomene presupune o cunoaştere amănunţită a fenomenului de generare a sarcinilor pe suprafeţe şi a dependenţei sarcinii de concentraţia sărurilor. În decursul anilor au fost formulate asemenea teorii cantitative şi pot fi amintite, de exemplu, aceea a lui Derjaguin şi Landau (1941) împreună cu Verwey şi Overbeck (1948) - cunoscută ca *teoria DLVO* - sau cel ale lui Show (1970), Hiemenz (1977) ori Hunter (1989).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA III

SISTEME CU AUTO-ORGANIZARE

În partea I a acestei cărţi au fost trecute în revistă interacţiile mai importante dintre atomi, molecule sau particule mici ce pot fi asimilate cu acestea. Ne-am extins studiul asupra interacţiilor ce pot apărea între particule mai mari, în fond tot mici la scară obişnuită dar alcătuite dintr-un număr mare de atomi sau molecule. Nu ne-a interesat structura acestor particule. În mod tacit am considerat că ele sunt omogene (cristaline ori amorfe), rigide şi insolubile (exceptând fenomenele de ionizare ce pot apărea la suprafaţă).

Să ne îndreptăm acum atenţia asupra unor mici agregate moleculare ca, de exemplu, micelii, membrane duble, vezicule sau chiar membrane biologice, care se pot forma cu uşurinţă în soluţii printr-o auto-asociere sau auto-asamblare a anumitor molecule amfifilice. În contrast cu particulele coloidale rigide amintite mai sus, acestea din urmă sunt moi şi flexibile, ele având proprietăţi mecanice asemănătoare fluidelor. Forţele ce ţin aceste molecule amfifilice împreună nu sunt nici de natură covalentă, nici de natură ionică, ci provin dintr-un complex de interacţii van der Waals, hidrofobe, punţi de hidrogen sau interacţii electrostatice ecranate. Însăşi coeziunea acestor particule, pentru a nu mai discuta despre interacţiile dintre ele, se poate modi-fica în funcţie de concentraţia şi/sau PH-ul electrolitului, putând duce la variaţii atât ale mărimii cât şi ale formei acestor structuri. În esenţă, avem de-a face cu structuri de echilibru termodinamic, numărul optim de particule cât şi forma lor putând fi puse în legătură cu principiile şi rezultatele termodinamicii şi ale fizicii statistice.

Înainte de a vedea în detaliu maniera în care interacţiile intermoleculare determină tipul de structură pe care îl pot avea astfel de particule, este util să formulăm, în termenii pe care ni-i oferă fizica statistică relaţiile de bază ce conduc la auto-asociere.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.1 Ecuaţiile de bază ale auto-asocierii

Termodinamica de echilibru cere ca potenţialele chimice ale tuturor moleculelor identice în agregate diferite să fie egale. Astfel,

$$\mu = \underbrace{\mu_1^0 + kT \ln X_1}_{\text{monomeri}} = \underbrace{\mu_2^0 + \frac{1}{2}kT \ln \frac{1}{2}X_2}_{\text{dimeri}} = \underbrace{\mu_3^0 + \frac{1}{3}kT \ln \frac{1}{3}X_3}_{\text{trimeri}} = ...,$$

sau

$$\mu = \mu_N = \mu_N^0 + \frac{kT}{N} \ln \left(\frac{X_N}{N} \right) = \text{constant} \qquad N = 1, 2, 3, ... \tag{3.1}$$

unde μ_N este potenţialul chimic al unei molecule într-un agregat de N particule, μ_N^0 este partea standard a potenţialului chimic (adică energia liberă de interacţie *per moleculă* într-un agregat cu N particule), iar X_N este concentraţia moleculelor în agregate de N particule. Subliniem faptul că X_N reprezintă concentraţia moleculelor în agregate de N particule şi *nu* concentraţia agregatelor (acestea din urmă ar fi $\frac{X_N}{N}$). În plus, concentraţia X_N va fi măsurată în fracţiuni molare.

Expresia (3.1) se mai poate scrie şi sub forma

$$X_N = N \left\{ (X_M/M) \exp \left[M \left(\mu_M^0 - \mu_N^0 \right) /kT \right] \right\}^{N/M} \tag{3.2}$$

sau

$$X_N = N \left\{ X_1 \exp \left[\left(\mu_1^0 - \mu_N^0 \right) /kT \right] \right\}^N, \tag{3.3}$$

atunci când $M = 1$.

Să reţinem şi relaţia importantă

$$C = X_1 + X_2 + X_3 + ... = \sum_{N=1}^{\infty} X_N, \tag{3.4}$$

unde C este concentraţia totală a moleculelor în soluţie (în fracţiuni molare). Este evident că mărimea C este mai mică decât 1 şi, cu atât mai mult, fiecare X_N în parte va fi mai mic decât 1. Ce condiţii ar trebui îndeplinite pentru ca moleculele să formeze agregate? Analizând formula (3.3) se poate observa uşor că dacă în agregate diferite (N diferit, inclusiv $N = 1$) moleculele prezintă aceeaşi energie de interacţie cu mediul înconjurător, adică μ_N^0 rămâne constant indiferent de N se obţine relaţia

$$X_N = N X_1^N \quad \text{pentru } \mu_1^0 = \mu_2^0 = \mu_3^0 = \mu_4^0 = ... = \mu_N^0. \tag{3.5}$$

Deoarece $X_1 < 1$ rezultă că $X_N << X_1$ sau, cu alte cuvinte, cele mai multe dintre molecule se vor găsi în stare de monomer ($N = 1$), foarte puţine în dimeri sau trimeri, practic nici una în agregate mai mari. Dacă μ_N^0 ar creşte cu creşterea lui N, formarea unor agregate este şi mai puţin probabilă. Se poate trage deci concluzia că o condiţie necesară pentru formarea unor agregate mari şi stabile este ca $\mu_N^0 < \mu_1^0$ pentru anumite valori ale lui N. Aceasta înseamnă că fie μ_N^0 scade monoton la creşterea lui N,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fie μ_N^0 prezintă un minim pentru o anumită valoare finită a lui N. Este de înţeles că forma concretă a dependenţei lui μ_N^0 de N va determina multe dintre proprietăţile fizice ale agregatelor, în primul rând dimensiunea medie a agregatelor şi gradul de dispersie faţă de valoarea medie. Dacă această variaţie este mai complexă ne putem aştepta ca într-o singură fază de echilibru termodinamic să coexiste populaţii structural diferite, sau altfel spus X_N care joacă rolul de *funcţie de distribuţie* ar putea prezenta maxime pentru mai multe valori ale lui N.

Vom analiza câteva structuri sau geometrii simple ce se pot considera ca exemple ale celor spuse mai sus.

Cazul agregatelor unidimensionale (vergele sau bastonaşe).

Să considerăm o suspensie de agregate de forma unor vergele alcătuite din lanţuri liniare de molecule identice, ca în Fig.3.1.*a*, în echilibru cu monomerii din soluţie. Fiecărei legături monomer—monomer să-i asociem o energie αkT. Energia liberă totală $N\mu_N^0$ a unui agregat cu N monomeri va fi

$$N\mu_N^0 = -(N-1)\,\alpha kT,$$

adica

$$\mu_N^0 = -\left(1 - \frac{1}{N}\right)\alpha kT = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N, \tag{3.6}$$

unde am ţinut seama de faptul că monomerii terminali nu sunt legaţi, iar energia de legătură trebuie să fie negativă. Astfel, pe măsură ce N creşte, energia liberă per moleculă μ_N^0 descreşte asimptotic către energia unei molecule dintr-un agregat cu un număr imens (infinit) de molecule.

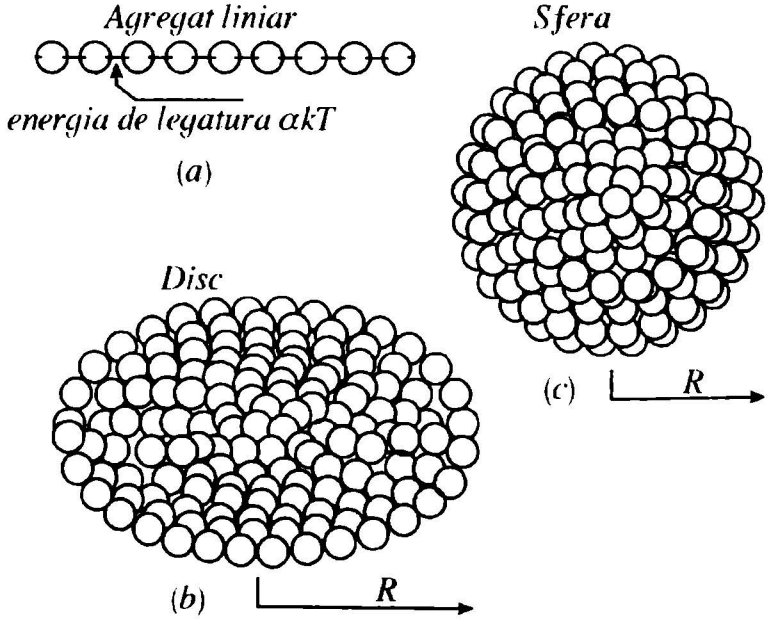


Fig.3.1 Agregate liniare (a), planare (b) şi sferice (c)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cazul agregatelor bidimensionale (discuri sau folii).

În Fig.3.1.*b* este prezentat un agregat de forma unui disc de rază R. Numărul de molecule din disc este proporţional cu aria sa πR^2 în schimb, numărul de molecule nelegate care se află pe circumferinţa discului va fi proporţional cu lungimea acesteia, $2\pi R$, şi deci proporţional cu $N^{1/2}$. Într-un astfel de agregat energia liberă medie per moleculă va fi de forma

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N^{1/2}, \tag{3.7}$$

unde α este iarăşi o mărime ce caracterizează interacţia monomer—monomer şi monomer—solvent.

Cazul agregatelor tridimensionale (sfere).

Să considerăm în final cazul agregatelor sferice, adică a unor mici picături de rază R dispersate în soluţie, ca în Fig.3.1.*c*. În acest caz N este proporţional cu volumul picăturii, $\frac{4}{3}\pi R^3$, dar numărul de molecule nelegate este proporţional cu aria sferei, $4\pi R^2$, adică proporţional cu $N^{2/3}$. Va exista relaţia

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N^{1/3}. \tag{3.8}$$

Mai concret, să considerăm asocierea unor mici molecule de hidrocarburi (alcani) în apă. Dacă v este volumul unei molecule, atunci numărul n va fi $4\pi R^3/3v$. Considerând sfera ca o particulă macroscopică (dar totuşi mică) energia liberă totală a sa va fi $N\mu_\infty^0 + 4\pi R^2\gamma$, unde γ reprezintă energia interfacială pe unitatea de arie. Astfel,

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{4\pi R^2\gamma}{N} = \mu_\infty^0 + \frac{4\pi\gamma\,(3v/4\pi)^{2/3}}{N^{1/3}} = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^{1/3}}, \tag{3.9}$$

unde

$$\alpha = \frac{4\pi\gamma\,(3v/4\pi)^{2/3}}{kT} = \frac{4\pi r^2\gamma}{kT}, \tag{3.10}$$

r fiind raza efectivă a moleculei.

În toate aceste trei cazuri simple energia liberă de interacţie per moleculă se poate exprima sub forma

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^p}, \tag{3.11}$$

unde α este o constantă pozitivă de tăria interacţiilor intermoleculare (exprimată în kT) iar p este un număr ce depinde de forma şi dimensionalitatea agregatelor. Dacă agregatele nu au formele simple de mai sus, de exemplu în loc de sfere ar fi elipsoizi, etc., parametrul p poate avea diferite valori, dar toate mai mici decât 1 (valoarea 1 apărând *numai* în cazul agregatelor *unidimensionale*).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.1.1 Concentraţia critică a miceliilor

Să folosim expresia generală (3.11) şi să o combinăm cu relaţiile fundamentale ce guvernează auto-asamblarea (3.3) şi (3.4). Să notăm mai intâi faptul că

$$\begin{aligned} X_N &= N\left\{X_1 \exp\left[\left(\mu_1^0 - \mu_N^0\right)/kT\right]\right\}^N \\ &= N\left\{X_1 \exp\left[\alpha\left(1 - 1/N^p\right)\right]\right\}^N \approx N\left[X_1 e^{\alpha}\right]^N . \end{aligned} \tag{3.12}$$

La concentraţii ale monomerului X_1 suficient de mici, termenii $X_1 \exp\left[\left(\mu_1^0 - \mu_N^0\right)/kT\right]$ sau $X_1 e^{\alpha}$ sunt mult mai mici decât unitatea astfel încât, la orice valoare a lui α, există relaţia $X_1 > X_2 > X_3 > .....$ Cu alte cuvinte, la concentraţii mici, moleculele din soluţie se vor găsi sub formă de monomeri, adică $X_1 \approx C$, ca în Fig.3.2. Deoarece X_N nu poate depăşi unitatea, din (3.12) este clar că pe măsură ce concentraţia X_1 se apropie de valoarea $\exp\left[-\left(\mu_1^0 - \mu_N^0\right)/kT\right]$ sau $e^{-\alpha}$, aceasta *nu mai poate creşte*. Concentraţia critică a monomerilor, $(X_1)_{crit}$, la care se întâmplă acest lucru se numeşte *concentraţia critică a agregatelor* sau *concentraţia critică a miceliilor*. În general,

$$(X_1)_{crit} \approx \exp\left[-\left(\mu_1^0 - \mu_N^0\right)/kT\right] . \tag{3.13}$$

Dacă μ_N^0 se exprimă prin (3.11), mai putem scrie

$$(X_1)_{crit} \approx e^{-\alpha} \text{ oricare ar fi } p. \tag{3.14}$$

Aceste expresii descriu concentraţia de la care adăugarea în continuare de molecule în solvent are ca rezultat formarea a tot mai multe agregate, în timp ce concentraţia monomerilor rămâne practic neschimbată.

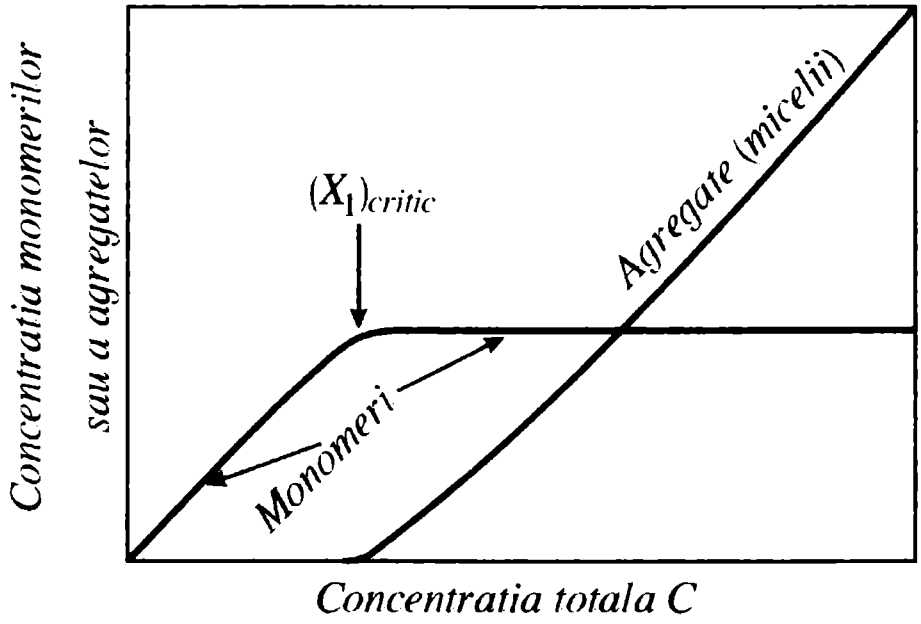


Fig.3.2 Variaţia numărului de monomeri şi de micelii în funcţie de concentraţia totală C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.1.2 Agregate infinite (separare de fază) şi agregate de dimensiuni finite (micelizare)

În această etapă a analizei noastre trebuie să luăm în considerare forma agregatelor. Dacă ele sunt de formă discoidală sau sferică relaţia (3.12) se scrie

$$X_N = N\left[X_1 e^{\alpha}\right]^N e^{-\alpha N^{1/2}} \text{ pentru discuri } \left(p = \frac{1}{2}\right), \tag{3.15}$$

$$X_N = N\left[X_1 e^{\alpha}\right]^N e^{-\alpha N^{1/3}} \text{ pentru sfere } \left(p = \frac{1}{3}\right). \tag{3.16}$$

La concentraţii mai mari decât concentraţia critică a miceliilor, unde $X_1 e^{\alpha} \approx 1$, oricare din expresiile de mai sus se poate aproxima prin $X_N \approx N e^{-\alpha N^{1/2}}$ sau $X_N \approx N e^{-\alpha N^{1/3}}$. Pentru orice valoare pozitivă a lui α (care, de regulă, este mai mare ca 1) expresia acestor concentraţii ne spune că, exceptând câţiva dimeri sau trimeri, *numărul multimerilor* ($N \geq 5$) *va fi foarte mic.* Ce s-a întâmplat atunci cu moleculele dizolvate? Concentraţia monomerilor este limitată de $(X_1)_{crit}$, iar în multimeri ele nu se pot regăsi (sau există într-un număr neglijabil). Răspunsul la aceasta întrebare, simplu şi logic, este următorul: cu creşterea concentraţiei totale C peste valoarea $(X_1)_{crit}$ apare o separare de fază, adică se formează un singur agregat cu dimensiune practic infinită ($N \to \infty$). Este uşor de observat că acelaşi lucru se va întâmpla pentru orice formă a agregatelor dacă $p < 1$. În acest fel se poate înţelege mica solubilitate a uleiurilor sau, mai general, a alcanilor în apă. Introducând în apă molecule de alcani ele se vor găsi sub formă de molecule disperse (sau monomeri) până la concentraţia critică

$$(X_1)_{crit} \approx e^{-\alpha} \approx e^{-4\pi r^2 \gamma / kT}. \tag{3.17}$$

Peste această valoare apare o fază macroscopică, picăturile de ulei fiind considerate ca agregate sferice cu un număr practic infinit de molecule. Astfel se obţine un sistem de două lichide nemiscibile, iar valoarea $(X_1)_{crit}$ reprezintă tocmai *solubilitatea moleculelor de solvit în solvent (în cazul de faţă, molecule de alcani în apă).* Considerând, ca exemplu, solubilitatea moleculelor de metan în apă, vom folosi valorile $\gamma \approx 50 mJ/m^2$ şi $r \approx 0,2nm$, obţinând $4\pi r^2 \gamma \approx 2,5 \times 10^{-20} J$, valoare ce corespunde lui $\alpha \approx 6$ (la $T \approx 300K$) sau în jurul a $15 kJ/mol$. Astfel, $(X_1)_{crit} \approx 2,5 \times 10^{-3}$, corespunzând unei concentraţii de metan în apă de $0,14M$.

În afara situaţiei descrise mai sus şi care conduce la o separare de faze, alte două situaţii sunt foarte interesante. Una din ele este caracterizată prin agregate unidimensionale cărora le corespunde $p = 1$. O alta se referă la cazul moleculelor amfifilice în care μ_N^0 atinge o valoare minimă pentru o valoare finită a lui N. Aceste cazuri conduc la polidispersii mai largi sau mai înguste, simetrice sau nesimetrice faţă de valoarea medie.

Întâi, să considerăm cazul lanţurilor liniare. Introducând valoarea $p = 1$ în (3.12) se obţine

$$X_N = N\left[X_1 e^{\alpha}\right]^N e^{-\alpha}. \tag{3.18}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acum, spre deosebire de expresiile (3.15) şi (3.16), al doilea factor exponenţial nu mai este puternic descrescător cu N, ci constant. Întrucât peste $(X_1)_{crit}$ există relaţia $X_1 e^{\alpha} \leq 1$, relaţia (3.18) ne spune că pentru valori mici ale lui N, X_N este proporţional cu N, adică există o creştere a concentraţiei moleculelor în aceste agregate proporţională cu mărimea lor, şi nu mai apare o separare de faze. Doar la valori ale lui N foarte mari factorul $[X_1 e^{\alpha}]^N$ începe să domine făcând ca X_N să tindă spre zero când N tinde spre infinit. Distribuţia moleculelor pe diferite agregate va avea un maxim, având totodată o dispersie puternică.

Să analizăm în detaliu cazul $p = 1$. Introducând expresia (3.18) în (3.4) se obţine

$$\begin{aligned} C &= \sum_{N=1}^{\infty} X_N = \sum_{N=1}^{\infty} N \left[X_1 e^{\alpha}\right]^N e^{-\alpha} \\ &= e^{-\alpha} \left[X_1 e^{\alpha} + 2 \left(X_1 e^{\alpha}\right)^2 + 3 \left(X_1 e^{\alpha}\right)^3 + ...\right] \\ &= \frac{X_1}{\left(1 - X_1 e^{\alpha}\right)^2}, \end{aligned} \tag{3.19}$$

unde s-a folosit identitatea

$$\sum_{N=1}^{\infty} N x^N = \frac{x}{(1-x)^2}$$

dacă $x \leq 1$, relaţie ce se poate deduce, prin derivare, din suma cunoscută $\sum_{N=0}^{\infty} x^N = \frac{1}{1-x}$.

Astfel,

$$X_1 = \frac{(1 + 2Ce^{\alpha}) - \sqrt{1 + 4Ce^{\alpha}}}{2Ce^{2\alpha}}. \tag{3.20}$$

La concentraţii C mici, când $Ce^{\alpha} << 1$, se obţine $X_1 \approx C$, în timp ce la concentraţii mari, peste $(X_1)_{crit}$, unde $Ce^{\alpha} >> 1$ se obţine relaţia mai simplă

$$X_1 \approx \left(1 - 1/\sqrt{Ce^{\alpha}}\right) e^{-\alpha} \leq e^{-\alpha}, \tag{3.21}$$

sau, altfel spus, $X_1 \approx (X_1)_{crit}$. Pentru valori mai mari decât $(X_1)_{crit}$ distribuţia *moleculelor* în agregate de N molecule se obţine prin introducerea rezultatului din (3.21) în expresia (3.18)

$$X_N = N \left(1 - 1/\sqrt{Ce^{\alpha}}\right)^N e^{-\alpha} \approx N e^{-N\sqrt{Ce^{\alpha}}} \text{ pentru } N \text{ mare.} \tag{3.22}$$

Distribuţia lui X_N ca funcţie de N prezintă un maxim ce se poate calcula utilizând condiţia $\frac{dX_N}{dN} = 0$. Fie M valoarea lui N pentru care funcţia X_N prezintă un maxim. Calcule simple conduc la următorul rezultat

$$M = \sqrt{Ce^{\alpha}}. \tag{3.23}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Valoarea medie a lui N, definită prin $< N >= \frac{\sum NX_N}{\sum X_N} = \frac{\sum NX_N}{C}$ este dată de

$$\begin{aligned} < N > &= \sqrt{1 + 4Ce^{\alpha}} \\ &\approx 1 \qquad \text{sub} \quad (X_1)_{crit} \\ &\approx 2\sqrt{Ce^{\alpha}} = 2M \quad \text{peste} \quad (X_1)_{crit}. \end{aligned} \tag{3.24}$$

(În (3.24) s-a utilizat din nou suma progresiei geometrice derivată, de această dată, de două ori).

În fine, putem stabili şi distribuţia *agregatelor* de N particule când concentraţia totală C este mai mare decât $(X_1)_{crit}$

$$\frac{X_N}{N} = \text{constanta} \times e^{-N/M} \quad \text{pentru} \quad N > M, \tag{3.25}$$

adică o scădere exponenţială a numărului de agregate cu creşterea lui N, scădere caracterizată de mărimea M. Rezumând, se poate zice că distribuţia este foarte largă, concentraţia agregatelor mici cresc întâi cu N, apoi scad exponenţial către zero. Această comportare se poate vedea bine în Fig.3.3.

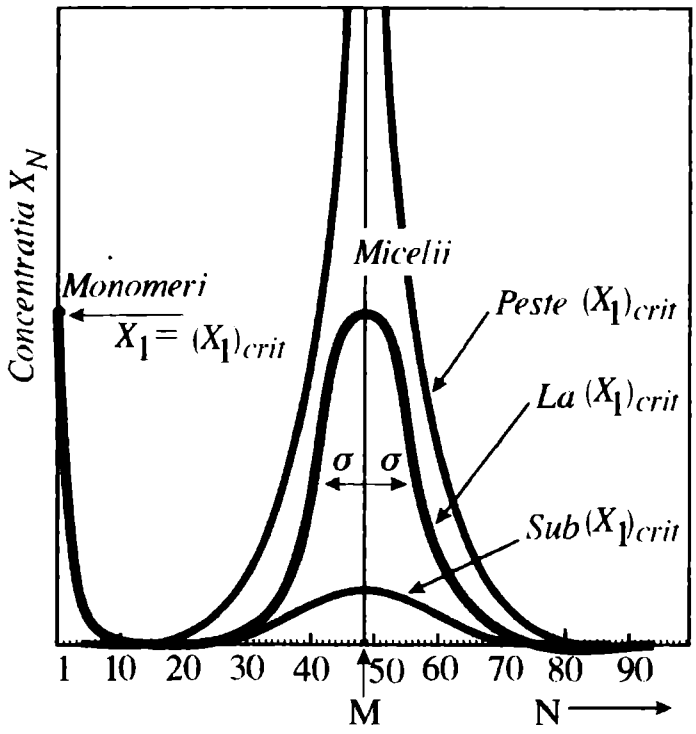


Fig. 3.3 Dispersia agregatelor în cazul $p=1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.2 Agregarea moleculelor amfifilice

În soluţie apoasă moleculele amfifilice cum ar fi unele substanţe tensioactive (surfactanţi), lipide, copolimeri sau proteine se pot asocia într-o varietate de structuri ce se pot transforma dintr-una într-alta odată cu schimbarea anumitor parametri ai soluţiei, cum ar fi concentraţia electrolitului sau PH-ul. Pentru a înţelege aceste aspecte complexe nu ne putem limita numai la ecuaţiile generale ale termodinamicii sau ale mecanicii statistice, ci trebuie să luăm în considerare atât forţele ce apar între moleculele amfifilice în *interiorul* agregatelor, precum şi maniera în care aceste forţe sunt modificate atunci când variază parametrii soluţiei.

Structurile amfifilice sunt, cel mai adesea, moi sau fluide, adică moleculele din fiecare agregat se află într-o permanentă agitaţie termică, răsucindu-se, rotindu-se sau traversând suprafaţa în ambele sensuri. Aceste structuri nu au forme sau dimensiuni foarte bine definite şi pot fi descrise numai de o *distribuţie* în jurul unor valori medii.

Moleculele amfifilice prezintă, în esenţă, două părţi distincte: unul sau mai multe lanţuri (catene) de hidrocarbură care sunt ataşate de o grupare moleculară de capăt cu proprietăţi hidrofile. Între lanţurile de hidrocarburi apare, la interfaţa cu apa, atracţia hidrofobă. Pe de altă parte grupările de capăt hidrofile tind să se înconjure de cât mai multe molecule de apă, apărând ca efect net o repulsie a acestora. Putem considera, astfel, o competiţie în zona interfacială între două interacţii contrare: una ce tinde să micşoreze aria asociată grupării de capăt şi o alta ce tinde să o mărească. Când cele două interacţii se echilibrează se poate vorbi de o *arie optimă a grupării de capăt.*

Interacţia atractivă hidrofobă poate fi caracterizată de o energie liberă pozitivă pe unitatea de arie, la interfaţa hidrocarbură—apă, γ, având valori de la 20 la $50 mJ/m^2$, Fig.3.4.

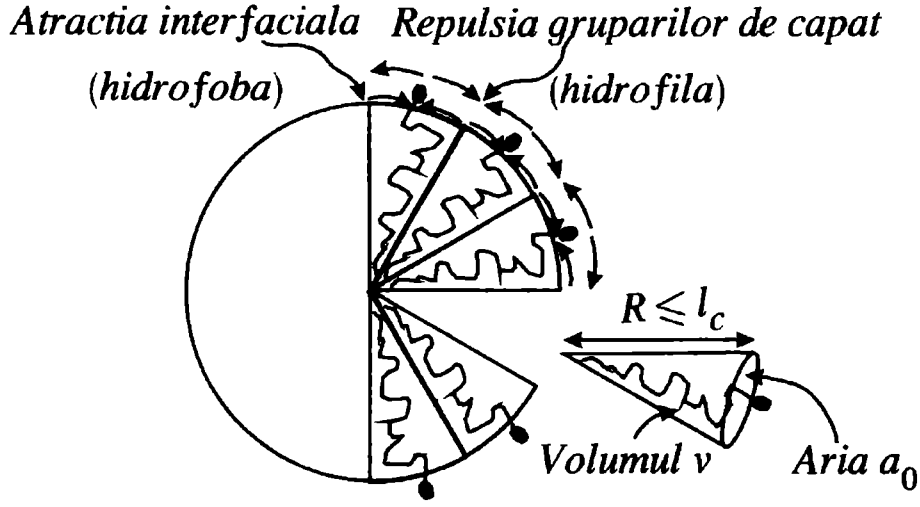


Fig.3.4 Competiţia între forţe la interfaţa cu apa şi geometria împachetării

Contribuţia atractivă la energia liberă μ_N^0 se poate exprima sub forma γa.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Interacţiile repulsive sunt mult mai complexe decât cele atractive. Între grupările de capăt hidrofile pot apărea repulsii de tip steric, forţe de hidratare cât şi interacţia repulsivă electrostatică între straturile duble electrice în cazurile în care grupările de capăt sunt încărcate.

Într-o primă aproximaţie acestă interacţie poate fi considerată ca fiind invers proporţională cu aria grupării de capăt astfel încât energia liberă să se poată scrie

$$\mu_N^0 = \gamma a + K/a, \tag{3.26}$$

K fiind o constantă. Presupunem că ambele forţe acţionează în acelaşi plan al interfeţei cu apa. Energia liberă prezintă un minim atunci când $d\mu_N^0/da$ =0, adică

$$\mu_N^0\,(\min) = 2\gamma a_0, \qquad a_0 = \sqrt{K/\gamma}. \tag{3.27}$$

În expresia de mai sus valoarea a_0 este tocmai *suprafaţa optimă* per moleculă. Este convenabil să rescriem expresia lui μ_N^0 sub forma

$$\mu_N^0 = 2\gamma a_0 + \frac{\gamma}{a}(a - a_0)^2 \tag{2.28}$$

în care s-a eliminat constanta necunoscută K, încât μ_N^0 ca funcţie de a se exprimă în termenii a doi parametri cunoscuţi sau cel puţin măsurabili, γ şi a_0. În Fig.3.5 se reprezintă grafic relaţia (3.26).

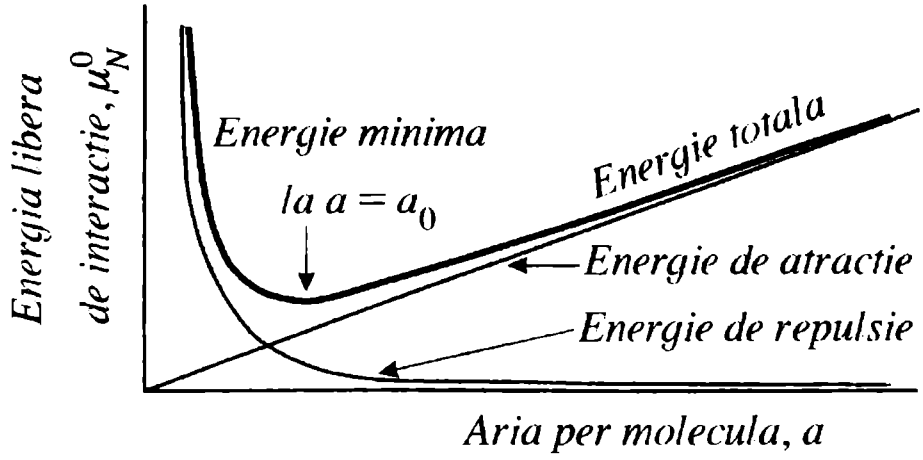


Fig.3.5 Energia totală de interacţie este minimă pentru o arie optimă

III.2.1 Consideraţii geometrice

Relaţia (3.28) exprimă numai comportarea energiei libere în funcţie de aria grupării de capăt. Pentru a putea explica diferitele structuri trebuie să cunoaştem, în plus, şi modul concret în care se poate realiza aria optimă a_0. Cu alte cuvinte, trebuie să luăm în considerare proprietăţile geometrice ale moleculelor amfifilice şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

modul în care se pot ele împacheta în anumite structuri. Este clar că pe lângă aria optimă a_0 va trebui să ne referim atât la volumul v al lanţurilor de hidrocarbură — presupuse a forma un lichid incompresibil — cât şi la lungimea efectivă maximă pe care acestea le pot lua, l_c. Această lungime impune o nouă limitare, extensiile mai mici sunt permise dar extensiile mai mari decât l_c ar conduce la o creştere accentuată a energiei de interacţie. Lungimea critică l_c este un parametru semiempiric, ordinul său de mărime trebuie să fie totuşi apropiat, deşi mai mic, de lungimea maximă a lanţului molecular $l_{\max}$. În cazul unei catene de hidrocarbură saturată cu n atomi de carbon se pot folosi relaţiile

$$l_c \leq l_{\max} \approx (0,154 + 0,1265 \cdot n)\, nm \tag{3.29}$$

şi

$$v \approx (27,4 + 26,1 \cdot n) \times 10^{-3} nm^3. \tag{3.30}$$

De observat că pentru valori mari ale lui n, $v/l_c \approx 0,21 nm^2$ ≈constant, raport ce este apropiat de secţiunea transversală minimă pe care o poate avea o catenă de hidrocarbură.

Odată ce se specifică aria optimă a_0, volumul lanţului de hidrocarbură v şi lungimea critică l_c pentru o anumită moleculă — mărimi măsurabile sau, cel puţin estimabile — se poate stabili în ce structură geometrică se vor agrega moleculele. Se poate vedea că pot exista multe structuri diferite compatibile cu cele trei valori enumerate anterior, a_0, v şi l_c. Totuşi, μ_N^0, depinzând numai de aria a_0, este practic acelaşi pentru toate structurile. Principiul entropiei ne indică faptul că se va realiza acea structură care are cel mai mic număr de agregare, de exemplu, $N = M$, iar aceasta este unică. Structurile mai mari sunt defavorizate din punct de vedere entropic iar structurile mai mici ar duce la o creştere a suprafeţei a faţă de a_0, fiind deci defavorizate energetic.

Să analizăm, pe rând, câteva dintre aceste tipuri de structuri.

III.2.1.1 Micelii sferice.

Pentru ca moleculele să se împacheteze sub forma unor micelii sferice este necesar ca suprafaţa optimă a_0 să fie suficient de mare iar volumul v al hidrocarburii să fie suficient de mic astfel încât raza R a miceliului sferic să nu depăşească lungimea critică l_c. Dacă numărul de agregare mediu este M, consideraţii geometrice simple ne conduc la relaţiile (vezi Fig.3.4)

$$M = 4\pi R^2/a_0 = 4\pi R^3/3v, \tag{3.31}$$

sau

$$R = 3v/a_0. \tag{3.32}$$

Se observă că moleculele amfifile se vor împacheta sub forma unor micelii sferice numai dacă

$$\frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3}, \tag{3.33}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru ca R să fie mai mic decât l_c. Mărimea adimensională $v/a_0 l_c$ poartă numele de *parametru de împachetare* sau *factor de formă* a moleculei şi joacă un rol important şi în caracterizarea altor structuri geometrice.

Este util să estimăm dispersia numărului de agregare N faţă de valoarea medie M. Pentru a face acest lucru să observăm că relaţia (3.28) se mai poate scrie sub forma

$$\mu_N^0 = \mu_M^0 + \frac{\gamma}{a}(a - a_0)^2 . \tag{3.34}$$

În cazul miceliului sferic se pot scrie relaţiile $N = 4\pi R^2/a = 4\pi R^3/3v$, adică $N = 36\pi v^2/a^3$ şi expresia (3.34) devine

$$\mu_N^0 - \mu_M^0 = \Lambda (N - M)^2 , \quad \text{unde} \quad \Lambda = \gamma a_0/9M^2. \tag{3.35}$$

Folosind expresia (3.2) obţinem numărul de micelii cu N molecule în funcţie de numărul de micelii cu M molecule

$$\frac{X_N}{N} = \left\{ \frac{X_M}{M} \exp\left[M\Lambda (M - N)^2 / kT \right] \right\}^{N/M} \tag{3.36}$$

Relaţia (3.36) seamănă foarte mult cu o distribuţie Gaussiană şi se poate defini în acest caz o dispersie de forma

$$\sigma = \sqrt{(9kT/2\gamma a_0)\, M}. \tag{3.37}$$

Dacă valorile lui γ sunt în domeniul $20 - 50 mJ/m^2$ iar $a_0 \approx 0,60 nm^2$ se poate estima valoarea lui σ

$$\sigma \approx \sqrt{M}. \tag{3.38}$$

Experimental s-a găsit că pentru micelii formate de molecule de tipul alchil - sulfat de sodiu $\sigma/\sqrt{M}$ variază între 1 şi 2. În cazul dodecil sulfatului de sodiu $M \approx 60$ iar $\sigma \approx 8$. Dispersia σ a miceliilor faţă de valoarea medie M este mică dar nu se poate afirma că funcţia de distribuţie ar fi extrem de îngustă, aşa cum se vede în Fig.3.3.

III.2.1.2 Micelii cilindrice.

Multe lipide care formează micelii sferice au gruparea de capăt încărcată electric, fapt ce măreşte aria a_0. Dacă în soluţie se adaugă săruri, acestea ecranează parţial repulsia electrostatică dintre grupările de capăt, micşorându-l pe a_0. În acest caz factorul de formă este mai mare decât $\frac{1}{3}$. Dacă $\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$ moleculele nu mai formează micelii sferice, dar pot forma micelii cilindrice. În aceeaşi clasă intră şi lipidele ce au gruparea de capăt neutră electric, non ionică sau chiar zwitter-ionică.

După cum am discutat deja, în cazul unor micelii cilindrice (vergele sau bastonaşe) ne aşteptăm la o dispersie largă faţă de numărul mediu de agregare M.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.2.1.3 Straturi duble.

Lipidele care formează straturile duble sunt acelea ce nu se pot aranja în structuri miceliare (sferice sau cilindrice) fie pentru că aria optimă a_0 este prea mică, fie pentru că lanţurile de hidrocarbură sunt prea voluminoase. În cazul straturilor duble factorul de formă $v/a_0 l_c$ trebuie să fie apropiat de 1 şi, la aceeaşi arie a_0 şi lungime l_c, volumul v al hidrocarburii trebuie să fie cam de două ori mai mare decât al lipidelor ce formează micelii (când $v/a_0 l_c$ este între $\frac{1}{3}$ şi $\frac{1}{2}$). Într-adevăr, cele mai multe lipide cu lanţuri duble formează astfel de pături duble.

Dacă $v/a_0 l_c$ este foarte apropiat de 1, geometria moleculei de lipidă este practic un cilindru iar cilindrii se vor împacheta în aşa fel încât să genereze un strat dublu, planar, de extensie mare (practic infinită). Dacă $v/a_0 l_c$ este mai mic decât 1 (dar nu mai mare decât $\frac{1}{2}$) geometria moleculară va fi un trunchi de con generând un strat dublu de formă curbată. Dacă $v/a_0 l_c$ este mai mare decât 1 iar concentraţiile sunt mari se pot obţine micelii inversate izolând apa în centrul miceliului.

De regulă, păturile duble sunt elastice. Atunci când aria lor variază faţă de valoarea de echilibru energia trebuie să crească. Dacă definim modulul de elasticitate astfel încât expresia energiei elastice pe unitatea de suprafaţă să fie

$$\frac{1}{2} k_a \left(a - a_0\right)^2 / a \tag{3.39}$$

şi comparând cu expresia (3.28)

$$k_a = 4\gamma, \tag{3.40}$$

pentru $\gamma \approx 20 - 50 mJ/m^2$ k_a ar trebui să ia valori în domeniul $80 - 200 mJ/m^2$. Determinări experimentale pe membrane duble lipidice, dar şi pe membranele celulelor biologice au găsit valori în domeniul $100 - 230 mJ/m^2$.

III.2.1.4 Vezicule.

În anumite condiţii straturile duble se pot închide formând vezicule (sferice). Într-adevăr, într-un strat dublu închis marginile care ar fi nefavorizate energetic sunt eliminate din discuţie la un număr de agregare finit, fapt ce este favorabil din punct de vedere entropic. Atât timp cât lipidele dintr-un strat dublu curbat îşi pot menţine aria grupării de capăt la valoarea optimă, forma de veziculă va fi structura preferată.

După cum am mai spus, acest lucru se întâmplă atunci când $\frac{1}{3} < v/a_0 l_c < \frac{1}{2}$. În functie de valoarea factorului de formă va exista o anumită curbură a stratului dublu, adică o valoare optimă a razei veziculei. Raze mai mici ar forţa aria grupului de capăt din stratul exterior să depăşească valoarea a_0. Se poate defini o rază critică R_c sub care formarea unei vezicule este defavorabilă energetic. Se arată că această valoare critică se poate exprima sub forma

$$R_c \approx l_c \left[\frac{3 + \sqrt{3\left(4v/a_0 l_c - 1\right)}}{6\left(1 - v/a_0 l_c\right)}\right] \approx \frac{l_c}{1 - v/a_0 l_c}. \tag{3.41}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă $R > R_c$, formarea unei vezicule este defavorizată din punct de vedere entropic.

În prezent se consideră că aceste vezicule formate din straturi duble lipidice au constituit prototipul primelor celule vii, ele reuşind să izoleze în interiorul lor mici cantităţi de solvent unde se pot produce reacţii chimice specifice. Se poate astfel imagina o trecere *strict naturală* de la structurile materiei nevii la cele ale materiei vii. Este demn de notat şi faptul că multe verificări experimentale ale relaţiilor discutate până acum s-au făcut pe sisteme biologice sau extrase din sisteme biologice mai complexe. Aşa cum nu există o demarcaţie netă între fizică şi chimie (*fizica moleculei*, aşa cum o numesc fizicienii, nu este altceva decât ceea ce chimiştii denumesc prin chimie cuantică) nu există o frontieră inabordabilă nici între fizică şi chimie, pe de o parte, şi biologie, pe de altă parte.

III.2.1.5 Membrane biologice.

Se ştie că membranele biologice sunt structurile celulare cele mai comune, atât în regnul animal cât şi în cel vegetal, fiind implicate în toate aspectele activităţii celulare de la simple funcţii mecanice ca motilitate, înglobarea şi transportul hranei şi până la procese cu un înalt grad de specificitate ca transferul energetic, recunoaşterea imunologică, conducţia nervoasă sau biosinteza. Membranele biologice sunt complexe şi variate. În mod uzual ele conţin peste 50 de proteine diferite înglobate în straturi duble alcătuite din fosfolipide şi glicolipide cu diverse grupări de capăt, număr de catene, lungimi ale catenelor de hidrocarbură, grad de nesaturare, precum şi din colesterol, alţi steroizi şi alte molecule amfifilice. În ciuda complexităţii lor multe aspecte ale membranelor biologice se pot înţelege calitativ folosindu-ne de noţiunile deja discutate. Să ne limităm totuşi doar la câteva consideraţii privind membranele lipidice, care sunt şi cele mai simple.

Multe lipide întâlnite în membranele biologice prezintă două catene de fosfolipide sau glicolipide cu 16 până la 18 atomi de carbon pe catenă, din care una este *nesaturată* sau *ramificată*. Aceste proprietăţi nu sunt deloc întâmplătoare, ele fiind selectate de natură în decursul evoluţiei pentru a asigura :

a) ca lipidele să se auto-asambleze în membrane subţiri sub forma straturilor duble care să compartimenteze diversele regiuni dintr-o celulă precum şi pentru a proteja interiorul celulei de exteriorul ei;

b) ca aceste membrane să rămână intacte atunci când mediul înconjurător este puternic sărăcit în lipide, datorită faptului că valoarea $(X_1)_{crit}$ este foarte mică;

c) ca membranele să rămână în stare fluidă la temperatura fiziologică, ca efect al nesaturării şi ramificării catenelor.

Ca o consecinţă a acestei fluidităţi multe membrane biologice se pot uşor deforma sau îndoi — aceste proprietăţi fiind limitate numai de constrângerile legate de împachetare. Fluiditatea membranelor permite de asemenea diferitelor molecule din solvent să treacă prin ele iar moleculelor de proteină să difuzeze de-a lungul lor.

Un alt aspect important al fluidităţii catenelor lipidelor este acela că tipuri diferite de lipide se pot asocia între ele sau cu alte molecule, rămânând în cadrul aceleiaşi configuraţii de strat dublu, planar sau curbat. În plus, curbura poate fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reglată prin modificarea raporturilor dintre diferitele tipuri de lipide.

După cum am mai discutat, parametrul de formă $v/a_0 l_c$ este un indicator al curburii stratului dublu, deci a membranei. Când el are valoarea 1, forma moleculei de lipidă este cilindrică, generând o membrană planară. Dacă este mai mic decât unitatea, membrana va fi curbată. Dacă înglobăm acum într-o astfel de membrană curbată molecule de lipide cu factorul de formă mai mare ca unitatea, cele două tipuri de molecule (sub forma unor trunchiuri de con cu unghiul pozitiv, respectiv negativ) se aranjează în aşa fel încât curbura netă să scadă, ajungându-se până la o configuraţie planară.

Este interesant de ştiut că cele mai comune lipide care se găsesc în celulele animalelor sunt *fosfatidilcolina (FC)* şi *fosfatidiletanolamina (FE)*, în timp ce în celulele plantelor se găsesc glicolipidele *digalactosildiglicerida (DGDG)* şi *monogalactosildiglicerida (MGDG)*. În fiecare regn prima lipidă prezintă unghiul trunchiului de con pozitiv ($v/a_0 l_c < 1$) în timp ce celei de a doua îi corespunde un unghi negativ ($v/a_0 l_c > 1$). Astfel, depinzând de raportul celor două tipuri de lipide într-un strat dublu, ele pot da naştere la o configuraţie planară sau la configuraţii curbate cu diverse curburi şi grad de flexibilitate. Acest raport poate fi controlat prin mecanismul de sinteză al lipidelor la nivel celular. Merită să observăm, de asemenea, că fiecare dintre aceste patru lipide au gruparea de capăt fără sarcină electrică. Interacţiile grupării de capăt se vor datori în întregime forţelor sterice de hidratare ce sunt foarte puţin sensibile la modificarea concentraţiei ionilor din citoplasmă. Proprietăţile de împachetare fiind deci insensibile la concentraţia ionilor fac ca aceste lipide (*FC, FE, DGDG, MGDG*) să constituie cărămizile ideale pentru construcţia membranelor biologice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III.3 Ordine electrică indusă asistată de procese de agregare

Vom folosi acum relaţiile care guvernează agregarea particulelor în lanţuri liniare pentru a explica unele proprietăţi neobişnuite ale unui sistem nematogen metalo-organic. După cum vom vedea mai pe larg în partea a patra a acestei cărţi, nematicele sunt alcatuite din molecule organice alungite, cel mai adesea de forma unui fus, adică având o simetrie cilindrică faţă de axa lungă a moleculei. În stare de topitură astfel de molecule pot prezenta o fază ordonată orientaţional, cu alte cuvinte axele lungi ale moleculelor sunt orientate cu precădere într-o anumită direcţie caracterizată de un versor $\mathbf{n}$ numit *director*. O astfel de fază, termodinamic stabilă într-un anumit domeniu de temperatură propriu fiecărei substanţe nematogene, prezintă proprietăţi fizice intermediare celor ce caracterizează faza cristalină şi faza lichidă. Faza nematică are proprietăţi mecanice similare fazei lichide, în special fluiditate mare şi viscozitate mică, dar proprietăţi optice asemănătoare cristalelor uniaxiale, prezentând anizotropie dielectrică şi optică şi dând naştere fenomenului de birefringenţă, spre deosebire de faza lichidă obişnuită care este izotropă. Din motivele expuse mai sus nematicele se încadrează în clasa mai largă a cristalelor lichide.

Tocmai anizotropia proprietăţilor optice, strâns legată de anizotropia proprietăţilor electrice, face ca aceste substanţe să fie mult utilizate în scopuri practice, de la simple dispozitive de afişaj la performante ecrane de televizor sau la sisteme de proiecţie digitală.

De regulă, cristalele lichide sunt introduse într-un capilar plan format din două placi paralele de sticlă cu aria de ordinul unui cm^2 aflate la distanţe variind între $1\mu m$ şi zeci de μm. Pe suprafeţele celor două plăci ce vin în contact cu cristalul lichid este depus câte un strat (semi)conductor de oxid de staniu şi indiu (ITO) pe care se lipesc contacte electrice, în aşa fel încât întregul dispozitiv să constituie un condensator electric.

Cele mai multe molecule ce prezintă fază nematică au momente electrice permanente de dipol. De cele mai multe ori momentul de dipol molecular este paralel cu axa lungă a moleculei sau face un unghi mic cu direcţia acesteia. În acest caz se vorbeşte de *anizotropie dielectrică pozitivă*. În caz contrar, când componenta momentului de dipol pe axa lungă a moleculei este mult mai mică decât componenta din planul transversal se zice că nematicul are *anizotropie dielectrică negativă*. Din motive de simetrie, faza nematică nu este feroelectrică dar la aplicarea unui câmp electric apare o polarizare de volum cu atât mai mare cu cât momentul de dipol molecular este mai mare.

La începutul anilor '90 s-au sintetizat cristale lichide metalo-organice, adică cu molecule compuse din doi sau mai mulţi radicali organici legaţi prin intermediul unui metal greu, de exemplu *cupru* sau *paladiu*. O astfel de substanţă este şi complexul *4,4'-Bis(hexiloxi)azoxibenzen—paladiu*, pe scurt $AZPAC$, cu formula prezentată în Fig.3.6 şi care prezintă fază nematică între 94^0 şi 102^0C. După cum se vede din figură molecula de $AZPAC$ are anizotropie dielectrică negativă, momentul de dipol

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fiind orientat aproape transversal pe axa lungă a moleculei care, *nota bene*, nu este *fusiformă* ci *semidiscotică*, adică prezintă trei momente principale de inerţie diferite, sau trei dimensiuni diferite: o lungime, o lăţime şi o grosime.

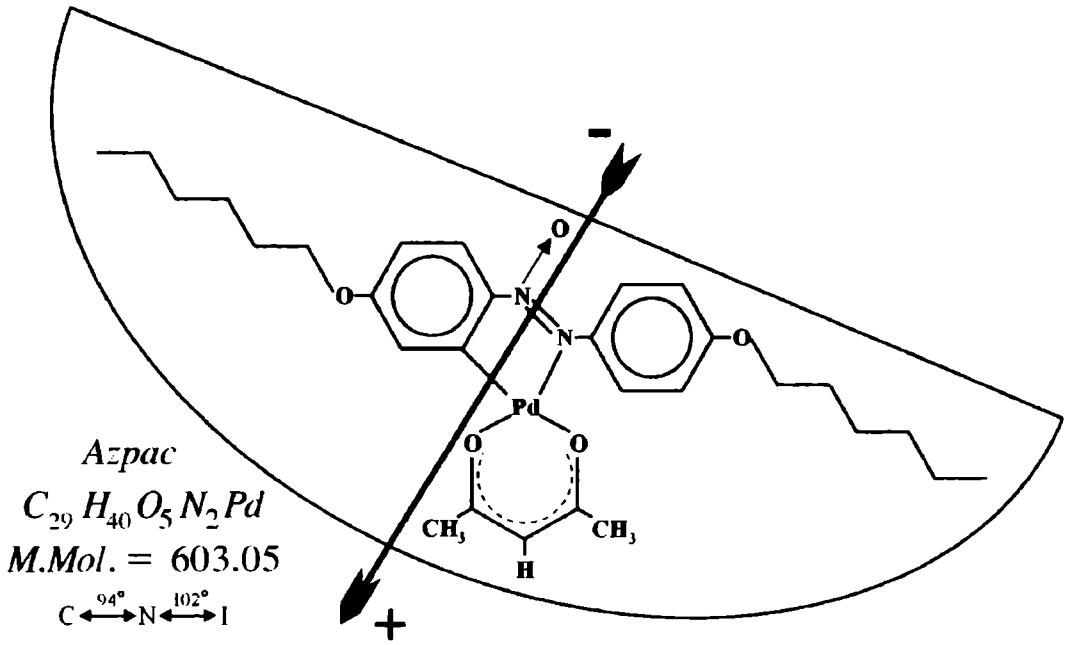


Fig.3.6 Structura moleculei de AZPAC.

Dacă, într-o manieră specifică, cristalul lichid din capilarul plan formează un monodomeniu cu directorul paralel cu cel două plăci de sticlă se spune că avem o orientare planară şi uniformă (omogenă). Această configuraţie se poate pune uşor în evidenţă dacă se priveşte celula capilară printr-un microscop cu lumină liniar polarizată dar cu polarizori încrucişaţi, adică proba este plasată între un polarizor şi un analizor cu axele la 90^0. Dacă directorul este paralel cu direcţia de polarizare a luminii incidente aceasta nu-şi va schimba planul de polarizare la trecerea prin celulă şi întregul fascicul luminos va fi blocat de analizor. Dacă directorul **n** este perpendicular pe direcţia de polarizare a luminii, aceasta va fi blocată de cristalul lichid şi câmpul vizual al microscopului va fi iarăşi complet întunecat. În situaţia în care directorul face un anumit unghi α cu direcţia de polarizare a luminii incidente o parte din aceasta va trece prin analizor, mai precis $\frac{I_0}{2}\sin(2\alpha)$ dacă I_0 este intensitatea fasciculului incident. Transmisia maximă se realizează pentru $\alpha = 45^0$.

Presupunând că ne găsim într-o astfel de situaţie, adică $\alpha = 45^0$, este uşor de imaginat că atunci când temperatura probei depăşeşte temperatura de tranziţ ie de la faza nematică la faza de lichid izotrop (lichid propriu zis), transmisia prin probă va fi blocată brusc şi mediul izotrop nu mai are nici un efect asupra direcţiei de polarizare a luminii incidente.

Dacă celulei care conţine un cristal lichid nematic orientat planar la 45^0 faţă de direcţiile polarizorilor încrucişaţi i se aplică o tensiune electrică, poate apărea o reorientare a directorului perpendicular pe planul condensatorului — dacă moleculele au *anizotropie dielectrică pozitivă* — sau nu apare nici un efect notabil dacă moleculele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

au anizotropie dielectrică *negativă*. În prima situaţie se va observa o întunecare puternică a câmpului microscopului, în cea de a doua situaţie nu se va vedea practic nici o schimbare.

Cum s-a amintit, când se aplică un câmp electric se induce în cristalul lichid un moment macroscopic de dipol. Am văzut deja că apariţia acestui moment macroscopic de dipol are două cauze. Una dintre ele este polarizarea electronică a moleculelor. Ea urmăreşte fidel câmpul aplicat până la frecvenţe relativ mari şi nu depinde de starea de agregare a substanţei. Cea de a doua cauză o constituie orientarea momentelor permanente de dipol. Ea este puternic dependentă de starea de agregare, în stare solidă orientarea moleculelor fiind împiedicată. Dacă se aplică unei substanţe care prezintă momente permanente de dipol un câmp electric când se află în stare fluidă (lichid izotrop sau cristal lichid) iar apoi se răceşte substanţa (menţinându-se câmpul electric în tot acest timp) la temperaturi sub punctul de solidificare (cristalizare sau vitrificare), polarizarea electrică datorită orientării momentelor permanente moleculare de dipol rămâne "îngheţată" chiar şi după anularea câmpului aplicat. Încălzindu-se acum substanţa, la topire, agitaţia termică face ca momentul dipolar de volum să dispară, eliberând sarcinile electrice de pe armăturile condensatorului. Un galvanometru inserat între cel două armături va indica un puls de curent electric (curentul de depolarizare) în vecinătatea temperaturii de topire.

Într-un mod aparent straniu, acestă comportare nu se observă în cazul $AZPAC$. Poziţia maximelor curenţilor de depolarizare depinde puternic de intensitatea câmpului electric aplicat în procesul de răcire. Nu numai că maximele nu apar în jurul valorii de topire (94^0), dar ele pot depăşi cu mult chiar temperatura tranziţiei către faza de lichid izotrop (102^0), deşi observarea probei între polarizori încrucişaţi ne indică o tranziţie bruscă de la faza nematică la faza de lichid izotrop exact la tempera-tura de 102^0 fără nici o modificare notabilă. Mai mult, fenomenul nu apare în cazul moleculei de *hexiloxiazoxibenzen* care formeaza baza complexului $AZPAC$ şi care este tot o substanţă nematogenă. Această comportare deosebită a fost pusă în legătură cu o ordine electrică indusă în cristalul lichid, compatibilă cu ordinea nematică, dar geometric ortogonala pe acesta şi în multe privinţe independentă de ea.

După cum se vede în figură, $AZPAC$ este o moleculă polară mare, semidiscotică, semănând mai mult cu o "chiftea" decât cu un fus. Ne aşteptăm la câteva tipuri de interacţii moleculare; în mod particular, datorită grupului *azoxi*, moleculele învecinate de $AZPAC$ pot interacţiona printr-o legătură între atomul de paladiu din centru şi atomul de oxigen din legătura donoare cu azotul. O astfel de interacţie (asemănătoare în multe privinţe interacţiei prin punţi de hidrogen) ar favoriza o aranjare a moleculelor în nişte *stive* cu planele de simetrie paralele. Moleculele din aceste stive pot avea momentele de dipol orientate în diferite direcţii de la paralele la antiparalele, dând naştere la multimeri cu diferite valori ale momentelor de dipol, de la zero pentru orientare aleatorie până la de câteva ori valoarea momentului individual în cazul unei orientări ordonate. Desigur că aceste orientări nu au aceeaşi probabilitate de realizare, dar cum interacţia dipol – dipol este mică faţă de kT, aceste probabilităţi nu diferă mult una faţă de cealaltă în cazul moleculelor libere. În stare condensată însă (solidă, nematică sau lichid izotrop) numai două orientări ale momentelor dipolare sunt mai probabile şi anume cele compatibile cu o împachetare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

compactă: orintarea paralelă şi cea antiparalelă.

Când se aplică un câmp electric, moleculele individuale tind să se orienteze cu momentele de dipol de-a lungul câmpului, dar mişcarea termică împiedică acest lucru. Rezultatul net este apariţia unei polarizări macroscopice care, pentru câmpuri nu foarte intense, este proporţională cu câmpul electric aplicat. Factorul de proporţionalitate depinde liniar de pătratul dipolului electric molecular şi invers proporţional cu temperatura. *Pe de altă parte, atunci când se formează multimeri, polarizarea probei poate să crească.*

Fie un moment de dipol molecular, $\mathbf{p}$, care face un unghi θ cu câmpul electric $\mathbf{E}$, a cărui direcţie este luată drept axă z. Energia potenţială suplimentară ce apare în acest caz este

$$u = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{p} = -Ep\cos\theta. \tag{3.42}$$

Valoarea medie a componentei z a lui $\mathbf{p}$ este

$$\overline{p_z} \equiv \overline{p} = \frac{\int_0^\pi p\cos\theta \exp\left(Ep\cos\theta/kT\right)\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(Ep\cos\theta/kT\right)\sin\theta d\theta}. \tag{3.43}$$

Pentru $E_p < kT$, expresia lui $\overline{p}$ este $p^2E/3kT$, în timp ce pentru $Ep > kT$, valoarea lui $\overline{p}$ este tocmai p; adică există o aliniere perfectă. Fie N numărul de dipoli moleculari, adică de molecule, pe unitatea de volum. Pentru valori mari ale lui E $(Ep > kT)$ se obţine atunci polarizarea macroscopică

$$P = N\overline{p} = Np \equiv P_{sat}, \tag{3.44}$$

unde P_{sat} este valoarea maximă a lui P. În cazul $Ep < kT$,

$$P = N\overline{p} = \frac{Np^2}{3kT}E = \varepsilon_0\chi_r E, \tag{3.45}$$

unde

$$\chi_r = \frac{Np^2}{3\varepsilon_0 kT}$$

este susceptibilitatea dielectrică relativă.

Să considerăm acum că avem agregate cu n momente dipolare moleculare, adică vom considera complexe cu moment de dipol mai mare, $p' = np$. În limita câmpurilor slabe valoarea medie a lui p' este

$$\overline{p'} = \frac{n^2p^2}{3kT}E$$

şi multiplicând această relaţie cu N/n, numărul de agregate, se obţine

$$P_n = \frac{N}{n}\frac{n^2p^2}{3kT}E = n\frac{Np^2}{3kT}E = nP \tag{3.46}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care este de n ori mai mare decât în cazul în care nu ar exista agregarea. Desigur, în limita câmpurilor intense trebuie să se obţină aceeaşi valoare de saturaţie

$$\overline{p'} = np \quad \text{şi} \quad P_n = \frac{N}{n} np = Np = P_{sat}. \tag{3.47}$$

În Fig.3.7 este reprezentat $P(E)$ în funcţie de E pentru trei valori ale lui n: pentru $n = 1$ se regăseşte cazul paraelectric veritabil, pentru $n \to N$ se obţine cazul feroelectric, iar pentru o valoare intermediară $1 \leq n \leq N$, comportarea poate fi numită "super-paraelectrică". Aceasta din urmă poate fi privită ca o stare paraelectrică rezultată prin medierea unor particule feroelectrice mici. În fapt, este cunoscută existenţa unor pulberi magnetice foarte fine alcătuite din particule cu dia-metre de câţiva nanometri care prezintă fiecare monodomenii feromagnetice şi care, în condiţiile agitaţiei termice, dau naştere unor stări caracterizate prin susceptibilitate magnetică ridicată. Aceste pulberi se numesc super-paramagnetice. Se vede deci că procesul de agregare poate creşte răspunsul electric al sistemului până aproape de valori vecine stării feroelectrice, depinzând de numărul de molecule care sunt agregate în fiecare "particulă".

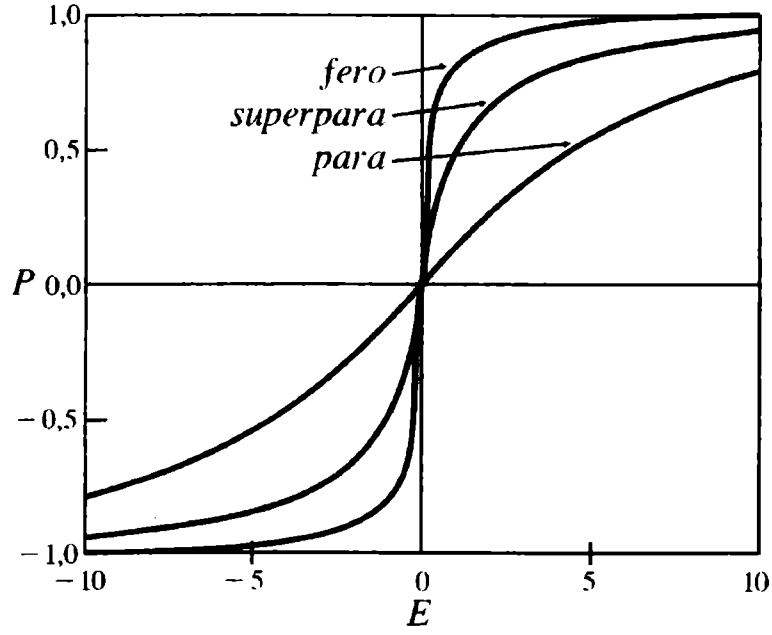


Fig.3.7 Polarizarea electrică pentru trei valori ale numărului de agregare.

Măsurând susceptibilitatea dielectrică în domeniul câmpurilor electrice slabe, ştiind sau măsurând momentul de dipol individual al moleculei şi comparând relaţia (3.45) cu (3.46) se poate obţine valoarea lui n, numărul de agregare. Desigur că acest număr rezultă din medierea peste o distribuţie largă de monomeri, dimeri, trimeri, şi aşa mai departe. Această distribuţie, la rândul ei, trebuie să depindă de temperatură şi de energia liberă ce intră în joc la formarea dimerilor şi trimerilor, etc. Aceşti multimeri nu sunt agregate stabile sau permanente ci entităţi labile, numărul lor reprezentând şi el o valoare mediată peste un ansamblu statistic. Măsurându-se dependenţa de temperatură a polarizării $AZPAC$ se poate determina nu numai

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

numărul mediu ce caracterizează multimerii, ci şi energia liberă ce intră în joc la agregarea multimerilor.

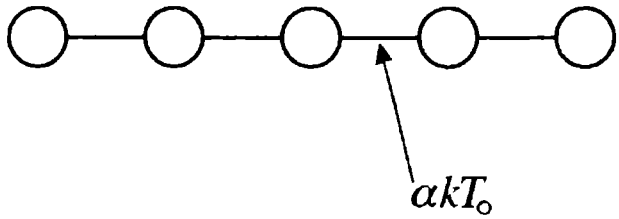


Fig.3.8 Schema agregării liniare

Suntem în măsură să utilizăm formulele dezvoltate în subcapitolul consacrat agregatelor liniare. De exemplu, energia per moleculă într-un agregat de n molecule este

$$\mu_n^0 = \mu_0^\infty + \alpha k T_0 / n \tag{3.48}$$

unde $\alpha k T_0$ este energia legăturii dintre două molecule din complex, ca în Fig.3.8, iar $T_0 = 300K$. Concentraţia, X_n, a moleculelor din agregate cu n molecule (a nu fi confundată cu concentraţia agregatelor de n molecule, care este X_n/n) se poate exprima în funcţie de concentraţia monomerilor X_1

$$\begin{aligned} X_n &= n\left\{X_1 \exp\left[\left(\mu_1^0 - \mu_n^0\right)/kT\right]\right\}^n \\ &= n\left\{X_1 \exp\left[\alpha\frac{T_0}{T}\left(1-\frac{1}{n}\right)\right]\right\}^n = n\left[X_1 e^{\beta}\right]^n e^{-\beta} \end{aligned} \tag{3.49}$$

unde $\beta = \alpha T_0/T$. Sumând concentraţiile X_n peste toate valorile n de la 1 la ∞, se obţine concentraţia totală, care nu este 1 cum s-ar putea imagina deoarece, dintre toate moleculele de $AZPAC$, trebuie să le separăm pe acelea care pot da agregate cu momentele de dipol paralele. Presupunând o distribuţie de tip Boltzmann şi luând în considerare faptul că o configuraţie cu dipoli paraleli este mai puţin favorizată energetic decât una cu dipolii antiparaleli, numărul total de molecule care se pot agrega în particule cu moment de dipol diferit de zero este numai o fracţiune din numărul total de molecule. Fie C acestă fracţiune, exprimată printr-un număr subunitar. Se poate scrie

$$\begin{aligned} C &= \sum_{n=1}^{\infty} X_n = \sum_{n=1}^{\infty} n\left[X_1 e^{\beta}\right]^n e^{-\beta} \\ &= e^{-\beta}\left[X_1 e^{\beta} + 2\left(X_1 e^{\beta}\right)^2 + 3\left(X_1 e^{\beta}\right)^3 + ...\right] = \frac{X_1}{\left(1 - X_1 e^{\beta}\right)^2}. \end{aligned} \tag{3.50}$$

Valoarea medie $< n >$ va fi $< n >= \sum nX_n / \sum X_n = \sum nX_n/C$, adică

$$< n >= \sqrt{1 + 4Ce^{\beta}} = \sqrt{1 + 4C\exp\left(\alpha\frac{T_0}{T}\right)}. \tag{3.51}$$

Determinând susceptibilitatea dielectrică orientaţională, χ_{pol}, de exemplu, prin analiza răspunsului în curent la pulsuri de tensiune dreptunghiulare, se obţine valoarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

medie a momentului de dipol al agregatelor, p'

$$p' = \sqrt{\frac{3kT\varepsilon_0\chi_{pol}}{N}}. \tag{3.52}$$

Dacă raportăm p' la valoarea momentului de dipol al moleculei de $AZPAC$ se obţine numărul mediu $< n >$.

Momentul de dipol al $AZPAC$ s-a putut determina prin dizolvarea substanţei într-un solvent nepolar, *tetracloretilena*, C_2Cl_4, şi măsurându-se constanta dielectrică pentru diferite concentraţii. S-a obţinut valoarea $p_{azpac} = (3,54 \pm 0,09)\,D = (3,54 \pm 0,09) \times (3,336 \times 10^{-30})\,C \cdot m$.

În Fig.3.9 este reprezentat numărul mediu de agregare $< n >$ în funcţie de temperatura absolută T. Dacă valorile experimentale se fitează cu expresia (3.51) se obţin cele mai bune valori pentru α şi C. Ele sunt: $\alpha = 3,2$, iar $C = 0,015$. Din cauza erorilor experimentale gradul de confidenţă nu este foarte mare; putem accepta totuşi atât pentru α cât şi pentru C erori de până la 25%.

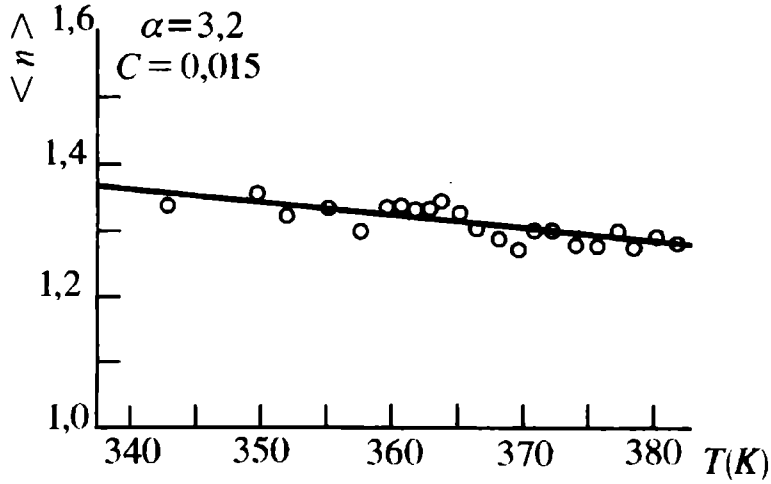


Fig.3.9 Numărul mediu de agregare în funcţie de temperatură

Valoarea α ne conduce la o energie de agregare de $3,2kT_0 = 3,77 \times 10^{-21}J = 0,024eV$ echivalentă cu $2,27kJ/mol$. Valoarea lui C pare mică; dacă ţinem însă cont de faptul că C reprezintă concentraţia moleculelor care ar *putea* da naştere la agregate cu dipoli mai mari, valoarea lui C este verosimilă. După cum s-a mai menţionat, în faze condensate ne aşteptăm numai la două orientări relative ale dipolilor moleculari în dimeri, şi anume orientare paralelă sau antiparalelă. Diferenţa energetică dintre cele două orientări este $\varepsilon = 4p^2/4\pi\varepsilon_0 r^3$ unde r este distanţa dintre două molecule. Considerând o distribuţie Boltzmann, concentraţia C trebuie să fie $C = \exp(-\varepsilon/kT)$. Se poate astfel estima r, distanţa dintre centrele celor două molecule de $AZPAC$. Ea este $r = 5,46 \times 10^{-10}m$, o valoare rezonabilă.

Acest proces de agregare, deşi nu foarte pronunţat, explică de ce ordinea electrică se păstrează în faza de cristal lichid şi chiar în faza de lichid izotrop. Este de presupus că numărul mediu de agregare nu are o valoare uniformă de-a lungul direcţiei z, ci prezintă valori mai mari în vecinătatea suprafeţelor, conducând chiar la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o stare feroelectrică pe suprafaţă, adică acolo unde simetria nematicului este ruptă. Astfel de stări au fost imaginate şi analizate teoretic, măsurările pe probe cu $AZPAC$ ar putea constitui o dovadă palpabilă a existenţei lor. Determinări mai fine ale birefringenţei la interfaţa $AZPAC$—ITO, tocmai pentru a pune în evidenţă asemenea stări feroelectrice superficiale, sunt, în momentul de faţă în plină desfăşurare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PARTEA IV

SISTEME PARTIAL ORDONATE

IV.1 Cristale lichide

IV.1.1 Ordinea de poziţie şi de orientare

În general, moleculele ce alcătuiesc un solid prezintă atât o ordine de poziţie cât şi o ordine orientaţională, înţelegând prin aceasta că centrele de masă ale moleculelor se află în anumite poziţii specifice, iar axele moleculare sunt îndreptate în anumite direcţii. Atât ordinea de poziţie cât şi cea de orientare dispar când solidul se topeşte şi trece în fază lichidă. Într-o astfel de stare nu mai există nici poziţii privilegiate pentru centrele de masă, nici direcţii preferenţiale pentru axele moleculare. Datorită agitaţiei termice, moleculele dintr-un solid îşi pot modifica puţin atât poziţiile cât şi orientările, dar aceste mişcări se fac în raport cu puncte sau direcţii ale unei reţele geometrice perfecte. În starea lichidă, moleculele pot difuza liber prin întreaga probă iar centrele de masă se mişcă în direcţii arbitrare.

Există, în plus faţă de fazele solidă şi lichidă, şi alte faze condensate ce manifestă proprietăţi de ordine intermediare — numite,din acest motiv, *mezofaze.* Cazul cel mai simplu este acela în care moleculele sunt în general fixate în nodurile reţelei dar, pe lângă mişcările de vibraţie, se pot roti liber. Acest gen de materiale este cunoscut sub numele de *cristal plastic.*

Dacă una din axele moleculare este mult mai lungă sau mai scurtă decât celelalte două axe, se pot forma atunci faze în care să găsim o anumită ordine de poziţie şi de orientare, dar mult mai redusă decât aceea ce caracterizează solidele sau cristalele plastice. Acestea sunt faze de cristal lichid în care moleculele pot difuza prin toată proba, păstrând totuşi o anumită ordine de poziţie şi de orientare. Cea mai simplă fază de cristal lichid este cea *nematică* în care există o probabilitate mare ca axele moleculare ale moleculelor vecine să fie orientate în aceeaşi direcţie. În alte tipuri de cristale lichide poate exista o probabilitate mare ca centrele de masă să fie aranjate în straturi, moleculele mişcându-se liber de la un punct al stratului la altul. Faptul că moleculele se pot deplasa printre diferitele noduri din reţea conferă acestor structuri o mare *flexibilitate* dar, deoarece nu toate direcţiile sunt echivalente, aceste fluide sunt *anizotrope.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.1.2 Parametrul de ordine

Măsura în care ordinea, atât de poziţie cât şi de orientare, este prezentă într-un sistem se exprimă cu ajutorul unor mărimi numite *parametri de ordine*. De exemplu, tendinţa pe care o au moleculele dintr-un cristal lichid în fază *smectică* de a se ordona în pături poate fi descrisă printr-o densitate medie $\rho(z)$ a centrelor de masă care variază sinusoidal de-a lungul normalei la straturi, aleasă ca axă z. Amplitudinea Ψ a părţii sinusoidale descrie gradul de ordine de poziţie şi poate fi aleasă ca parametru de ordine

$$\rho(z) = \rho_0 [1 + \Psi \cos(2\pi z/d)]. \tag{4.1}$$

Aici ρ_0 este densitatea medie iar d distanţa dintre pături.

Un alt exemplu de parametru de ordine este acela folosit în descrierea ordinii orientaţionale. Într-o fază de cristal lichid nematic în care *directorul*, $\mathbf{n}$, indică direcţia preferenţială pentru axele moleculare lungi, există o *funcţie de distribuţie orientaţională*, $f(\theta)$, unde θ este unghiul pe care îl face axa lungă a moleculei cu directorul. Se poate dezvolta aceasta funcţie de distribuţie în sumă de polinoame Legendre, reţinându-se numai termenii de ordin par deoarece cele două sensuri ale directorului, $\mathbf{n}$ şi $-\mathbf{n}$, sunt echivalente:

$$f(\theta) = S_0 P_0(\cos\theta) + S_2 P_2(\cos\theta) + S_4 P_4(\cos\theta) + S_6 P_6(\cos\theta) + ... \tag{4.2}$$

$P_n(\cos\theta)$ sunt polinoamele Legendre de ordin n. Cunoaşterea tuturor coeficienţilor S_n ar descrie complet funcţia orientaţională. Parametrul dominant este însă S_2 şi el, normat convenabil, poate fi ales ca parametru de ordine. Se convine ca normarea să fie în aşa fel făcută încât parametrul de ordine să ia valori cuprinse între 0 şi 1, valoarea 0 corespunzând dezordinii totale iar valoarea 1 ordinii totale.

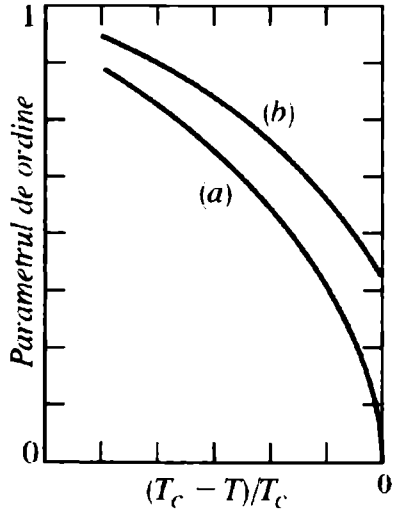


Fig.4.1 Comportări posibile ale parametrului de ordine: (a) continuă; (b) discontinuă.

Parametrul de ordine descreşte pe măsură ce temperatura sistemului creşte, ajungând la zero la temperatura la care are loc tranziţia spre faza în care ordinea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

descrisă de respectivul parametru dispare. Parametrul de ordine poate atinge valoarea 0 fie *discontinuu*, aşa cum se întâmplă în cazul lui S_2, fie *continuu*, cum se întâmplă uneori pentru Ψ. În Fig.4.1 sunt prezentate cele două comportări. Deoarece prin varierea temperaturii se modifică ordinea, o fază de cristal lichid se poate transforma într-alta.

IV.1.3 Tipuri de cristale lichide

IV.1.3.1 Cristale lichide calamitice

Tipul cel mai comun de cristale lichide, numite şi *calamitice*, este compus din molecule fusiforme cu o axă moleculară mult mai lungă decât celelalte două.

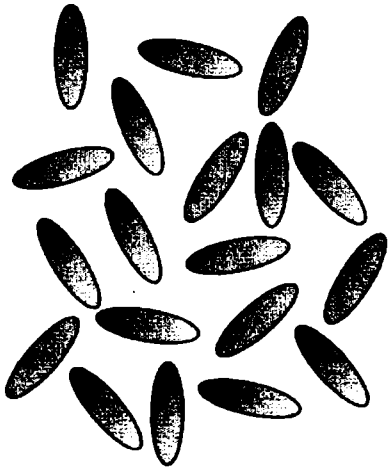


Fig.4.2 Lichidul izotrop.

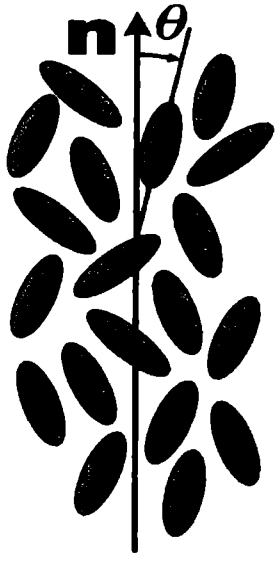


Fig.4.3 Cristalul lichid nematic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cristalul lichid nematic axele lungi tind să fie orientate într-o anumită direcţie, deşi moleculele se deplasează dintr-un loc într-altul. În Fig.4.2 şi Fig.4.3 se poate vedea diferenţa dintre faza de cristal lichid şi cea normală, faza de lichid izotrop.Faza de cristal lichid smectic prezintă atât ordine de poziţie cât şi de orientare. Există mai multe astfel de faze, două fiind însă mai importante. În faza de *smectic A* directorul este paralel cu normala la straturi, iar în faza de *smectic C* el face un unghi cu această normală. Cele două faze sunt prezentate în Fig.4.4. În ambele faze lipseşte ordinea de poziţie în interiorul unui strat, centrele de masă ale moleculelor formând un lichid bidimensional.

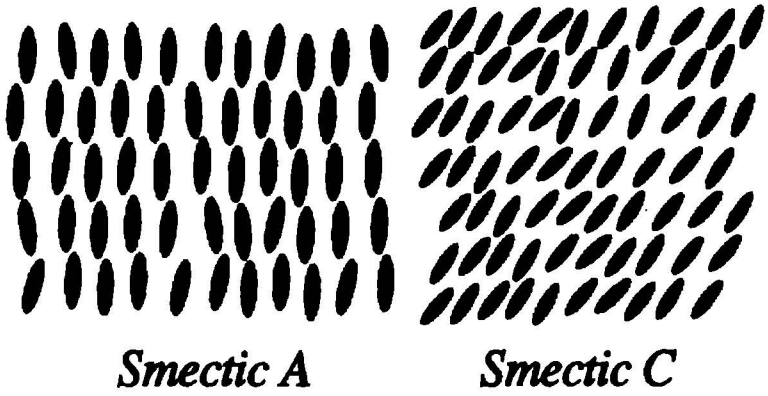


Fig.4.4 Cristale lichide smectice.

Există şi alte tipuri de faze smectice în care poate apărea o ordine chiar şi în cadrul straturilor, dar de rază scurtă de manifestare, adică nu există o corelaţie între molecule aflate la depărtare de sute de noduri ale reţelei, aşa cum se întâmplă în cristalele solide. În ordine cronologică ele s-au numit *smectic B, E, F, G, H, I, J* şi *K*, dar unele dintre aceste faze pot fi considerate mai degrabă cristale plastice decât cristale lichide.

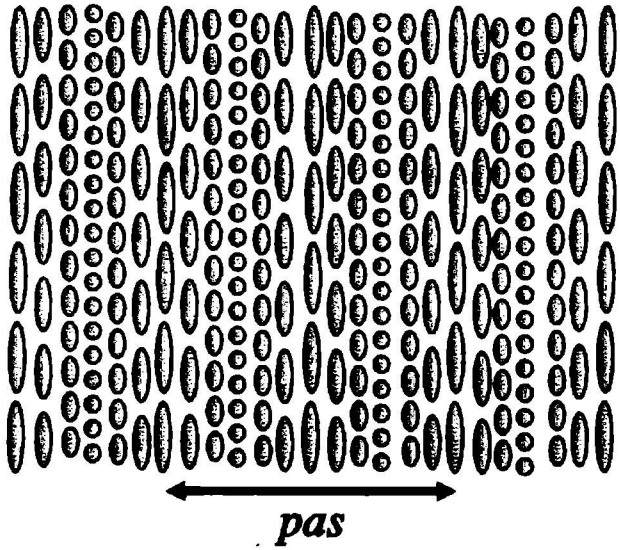


Fig.4.5 Cristal lichid nematic chiral.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

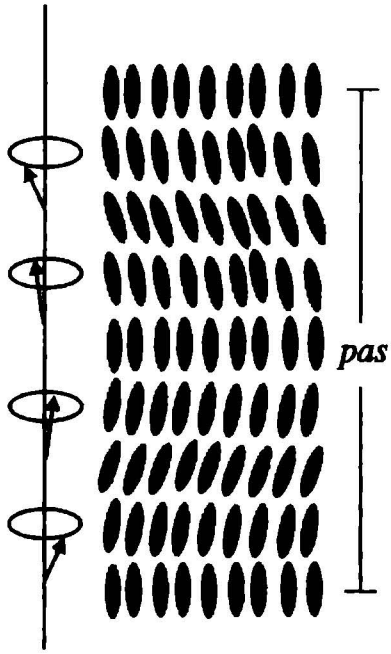


Fig.4.6 Smectic C*.

Dacă moleculele *mezogene* (care generează mezofaze) sunt *chirale*, adică nu posedă simetrie de inversie, faza nematică şi unele dintre fazele smectice nu se mai formează. Ele sunt înlocuite, în schimb, cu aşa numitele versiuni chirale ale acestora, care au structuri şi proprietăţi fizice diferite. De exemplu, în faza nematică chirală (numită şi *colesterică*) directorul se roteşte faţă de o direcţie perpendiculară pe a sa, cum se vede în Fig.4.5. Distanţa de-a lungul cărei directorul efectuează o rotaţie completă se numeşte *pas*, deşi datorită simetriei dintre **n** şi $-\mathbf{n}$ periodicitatea proprietăţilor este descrisă de jumătate din valoarea pasului. Pasul este, de regulă, mult mai mare decât dimensiunile moleculare, putând lua valori de la $100nm$ până la câţiva metri. În mod similar, în locul fazei smectic C apare faze smectic C chiral (numită şi *smectic C**). În această fază directorul îşi menţine constant unghiul de înclinare în raport cu normala la suprafaţă (numit şi unghi de *tilt*) dar se roteşte în jurul unui con la trecerea de la un strat la altul, aşa cum se poate vedea în Fig.4.6. În acest caz pasul este distanţa de-a lungul căreia are loc o revoluţie completă pe con şi poate fi cuprins între $300nm$ şi câţiva cm.

IV.1.3.2 Cristale lichide discotice

Şi moleculele de forma unui disc pot forma cristale lichide, nu numai cele de forma unui fus. Ca şi cristalele lichide calamitice, ele se pot aranja în fază nematică sau în diferite faze smectice, cum ar fi cea *columnară*. O imagine schematică a acestor faze este prezentată în Fig.4.7.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

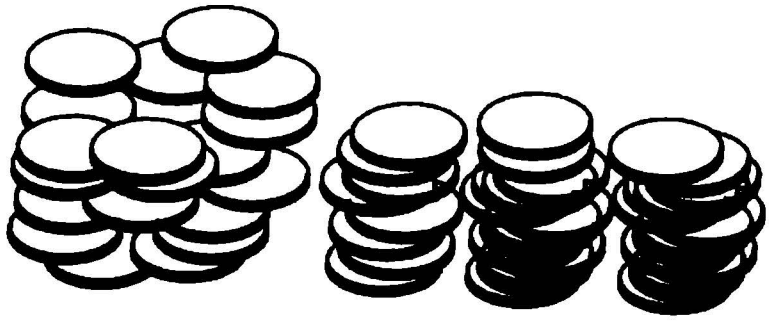


Fig.4.7 Cristale lichide discotice.

IV.1.3.3 Cristale lichide liotrope

Toate moleculele din exemplele anterioare sunt, în esenţă, identice. Se pot însă forma faze de cristal lichid prin dizolvarea într-o soluţie a anumitor specii de molecule. Aceste faze diferă de cele de cristal lichid discutate anterior prin aceea că ele sunt sisteme cu mai multe componente, iar concentraţia componentelor reprezintă acum un parametru nou şi foarte important. Acestea sunt fazele *liotrope*, numite aşa pentru a le deosebi de fazele unui sistem cu un singur component (numite şi faze *termotrope*). În alte cuvinte, în cazul cristalelor lichide liotrope, concentraţia joacă rolul pe care îl are temperatura în cazul cristalelor lichide termotrope; transformarea de la o fază la alta se poate realiza prin modificarea concentraţiei. În foarte multe cazuri fazele liotrope se formează în soluţii concentrate de molecule amfifilice în care agregatele de tip micelii, pături duble sau vezicule, studiate în partea III, se împachetează astfel încât să formeze faze mai ordonate. Se consideră că şi substanţa vitroasă din ochi ar forma de fapt o fază liotropă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2 Structura chimică a moleculelor mezogene

IV.2.1 Cristale lichide calamitice

Structura chimică a cristalelor lichide nematice este prezentată în Fig.4.8. Există un grup de legătură B care împreună cu două structuri inelare O_1 şi O_2 formează "miezul rigid" al moleculei. Această rigiditate este necesară pentru a face ca interacţiile cu alte molecule să fie anizotrope, deci favorabile formării fazelor de cristal lichid. Trebuie să amintim aici că interacţiile între astfel de molecule sunt, în esenţă, de două feluri: o interacţie atractivă van der Waals de tip dispersie şi o interacţie repulsivă, sterică. Ambele sunt anizotrope, interacţia repulsivă jucând rolul principal în mecanismul formării fazelor de cristal lichid. Modificările miezului rigid care ar putea schimba structura sa liniară sau i-ar creşte flexibilitatea tind să reducă sau chiar să elimine comportarea nematogenă. Cele două grupări terminale R_1 şi R_2 au şi ele un rol nematogen, dar nu atât de pronunţat. Ele ar putea fi scurte, un grup metoxi, de exemplu, sau chiar ar putea lipsi complet dacă miezul rigid este suficient de lung.

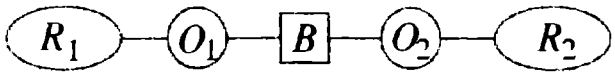


Fig.4.8 Structura tipică a unei molecule mezogene

Pentru grupul de legătură se pot folosi baze Schiff, compuşi diazo sau azoxi, nitrone, stilbeni, esteri sau bifenili. Structurile inelare sunt cel mai adesea inele aromatice, dar se încearcă din ce în ce mai mult să se lucreze cu ciclohexan sau alte structuri inelare. Când se urmăreşte sintetizarea unui cristal lichid cu proprietăţi electrice pronunţate se adaugă, de regulă, un grup polar la unul din capetele moleculei. Un astfel de exemplu îl constituie un grup ciano sau nitroxidic.

Moleculele ce formează fazele smectice seamănă cu cele nematice dar sunt, de obicei, mai lungi. Acest lucru se întâmplă fie prin lungirea miezului rigid — incluzând trei inele — fie prin lungirea grupurilor terminale. Dacă se compară fazele formate de molecule cu acelaşi miez dur dar cu diferite grupuri terminale, se constată că atunci când grupurile terminale sunt scurte, la topire solidul generează faza nematică pentru a trece apoi, cu creşterea temperaturii, în faza izotropă. Dacă grupările terminale sunt mai lungi, la topire se obţine întâi o fază smectică, apoi faza nematică iar, în final, faza izotropă. Cu grupuri terminale şi mai lungi, după topire şi una din fazele smectice se poate trece direct la faza izotropă.

Până în momentul de faţă s-au sintetizat mii de compuşi mezogenici cu variate proprietăţi fizice. Merită să notăm şi faptul că de multe ori faza unui anumit compus este perfect miscibilă cu faza altui compus, obţinându-se astfel o fază cu proprietăţi mai mult sau mai puţin diferite de ale compuşilor constituenţi. În acest fel se pot

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

obţine mai uşor proprietăţile fizice dorite. De fapt, majoritatea cristalelor lichide utilizate în dispozitivele comerciale sunt amestecuri de trei, patru sau chiar mai mulţi componenţi.

O specie moleculară chirală generează fază nematică chirală sau fază smectic C* chirală. De obicei, chiralitatea moleculei se obţine prin introducerea unui singur centru chiral, de exemplu prin introducerea grupării *metilbutil* undeva de-a lungul unui grup terminal. Şi substanţe naturale pot forma faze de cristal lichid chiral, cel mai bun exemplu este dat de unii dintre esterii colesterolului (de la care vine şi numele de fază colesterică), aceştia fiind de fapt primii compuşi cu fază de cristal lichid descoperiţi de botanistul austriac Reinitzer, în 1888.

Chiralitatea unei faze (nematică sau smectic C*) se poate aprecia prin mărimea pasului ei. Cu cât este mai mic pasul, cu atât este mai chirală faza. Chiralitatea fazelor formate din molecule cu două centre chirale de acelaşi sens este mai mare decât aceea ce ar corespunde unor molecule cu un singur centru chiral. De asemenea, cu cât e mai apropiat centrul chiral de miezul rigid, cu atât e mai mare şi chiralitatea. O manieră foarte convenabilă de a modifica chiralitatea este de a amesteca un compus chiral cu izomerul său optic. Cei doi izomeri luaţi fiecare în parte au chiralitatea cea mai mare (de sens opus, desigur) pe când amestecul în cantităţi egale a celor doi izomeri nu formează fază chirală. Un astfel de amestec se numeşte *racemic*.

IV.2.2 Cristale lichide discotice

Astfel de molecule prezintă un miez rigid alcătuit din grupări de benzen, trifenilen, truxen în număr de patru până la şase.Grupurile terminale sunt îndreptate dinspre centru spre în afară, aşa cum se poate vedea în Fig.4.9.

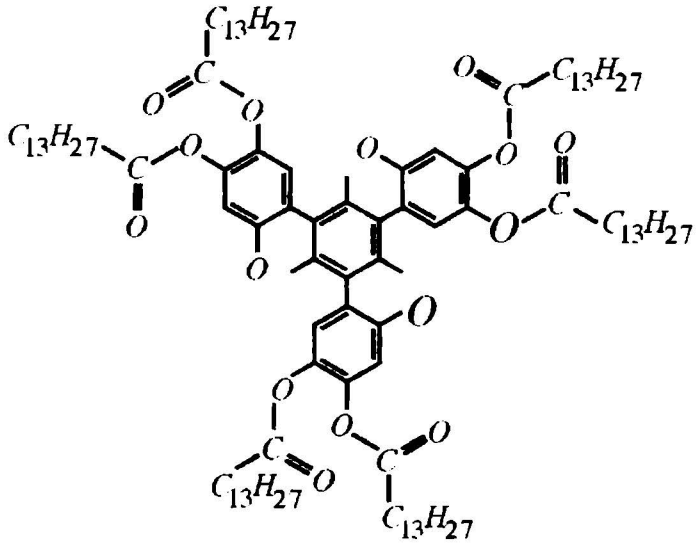


Fig.4.9 Exemplu de cristal lichid discotic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3 Proprietăţile cristalelor lichide

IV.3.1 Proprietăţi mecanice

Deoarece cristalele lichide sunt fluide anizotrope, diferitele lor proprietăţi ar putea să nu conducă la aceleaşi valori dacă sunt măsurate de-a lungul unor direcţii diferite. Una dintre cele mai importante proprietăţi mecanice este *viscozitatea*. În fază izotropă există o singură valoare a viscozităţii, indiferent cum am măsura-o. Nu acelaşi lucru se întâmplă în situaţia unui cristal lichid. Dacă se măsoară viscozitatea prin alunecarea unei plachete de sticlă deasupra celeilalte, având cristalul lichid între ele, mărimea coeficientului de viscozitate depinde de orientarea directorului. Acesta poate fi, de exemplu, perpendicular pe plachete, paralel cu plachetele dar perpendicular pe direcţia de mişcare sau paralel cu plachetele şi cu direcţia de mişcare. În fiecare caz se va obţine o altă valoare a coeficientului de viscozitate.

Un lucru asemănător se observă atunci când cristalul lichid este deformat. Considerându-se o regiune în care directorul este constant, se constată că există trei moduri mai simple în care se poate obţine o deformare a liniilor directorului, adică acele linii ce sunt tangente la director în fiecare punct – similar cu liniile altor câmpuri vectoriale.În Fig.4.10 sunt prezentate aceste tipuri elementare de deformare numite de răsfirare (splay), de răsucire (twist) şi de încovoiere (bend). Orice altă deformare reală se poate obţine ca o compunere a acestor trei deformări elementare.

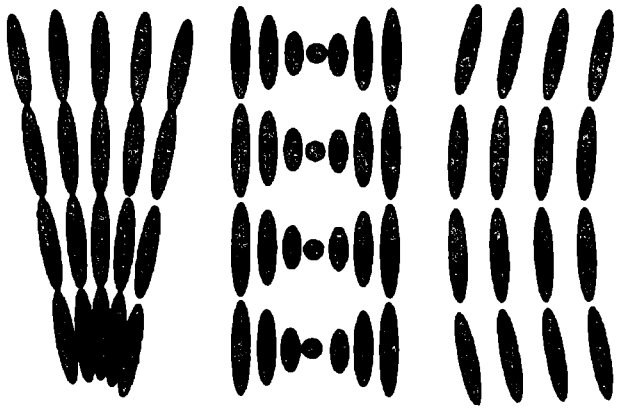


Fig.4.10 Cele trei tipuri elementare de deformare ale liniilor directorului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.3.2 Proprietăţi electromagnetice

Anizotropia cristalelor lichide se referă şi la proprietăţile lor electrice sau magnetice. Susceptibilităţile electrice şi magnetice sunt diferite dacă sunt măsurate în lungul directorului sau perpendicular pe director. Această anizotropie este foarte importantă, fiind în cele din urmă responsabilă de modul în care se aliniază directorul la aplicarea unui câmp extern. Orientarea poate fi paralelă sau perpendiculară, depinzând de faptul că una sau cealaltă dintre susceptibilităti (paralelă sau perpendiculară) este mai mare.

Se poate mări anizotropia susceptibilităţii electrice prin adăugarea în procesul de sinteză a unui dipol permanent orientat fie de-a lungul, fie perpendicular pe axa lungă a moleculei. Astfel se pot sintetiza cristale lichide care să corespundă unor aplicaţii concrete.

IV.3.3 Proprietăţi optice

Anizotropia proprietăţilor dielectrice ale cristalelor lichide este responsabilă de apariţia unei birefringenţe liniare. Propagarea luminii polarizate liniar paralel cu directorul este guvernată de un indice de refracţie, iar a celei polarizate perpendicular pe director se face în raport cu un alt indice de refracţie. Astfel, lumina polarizată paralel sau perpendicular pe director se propagă prin cristalul lichid fără a-şi modifica starea de polarizare. Lumina liniar polarizată ce face un unghi diferit de 0^0 sau 90^0 cu directorul suferă o întârziere a uneia din componente şi emerge, în general, polarizată eliptic. Din acest motiv cristalele lichide pot da o imagine luminoasă atunci când sunt privite între polarizori încrucişaţi.

Când există faze nematic chiral sau smectic C chiral, structura elicoidală a fazei produce o birefringenţă circulară. Altfel spus, în aceste faze, lumina polarizată circular pe dreapta şi cea polarizată circular pe stânga se propagă cu viteze diferite. Consecinţa cea mai importantă este că aceste faze sunt optic active, în sensul că direcţia luminii liniar polarizate este rotită pe măsură ce frontul de undă avansează prin proba chirală. Această activitate optică reprezintă un fenomen colectiv, ea se adaugă aceleia care ar apărea în mod natural datorită activităţii optice a moleculelor chirale individuale.

Discrepanţa dintre caracteristicile propagării luminii polarizate circular pe dreapta faţă de aceea polarizată circular pe stânga este mult mai pronunţată atunci când lungimea de undă a luminii în cristalul lichid este egală cu pasul. În acest caz, una dintre cele două polarizări circulare este complet reflectată, iar cealaltă este transmisă. Care dintre ele este cea reflectată depinde de sensul de chiralitate a fazei de cristal lichid. Faza cu chiralitate dreaptă (stângă) reflectă lumina polarizată circular pe dreapta (stânga). Acest fenomen se numeşte adesea şi *reflexie selectivă*, deoarece apare atunci când lungimea de undă a luminii este egală cu pasul. El este răspunzător de irizaţiile colorate ce apar câteodată când faze chirale sunt privite în lumină albă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cele mai multe cazuri de interes practic, trecerea luminii prin cristalul lichid nu modifică orientarea moleculelor de cristal lichid. Totuşi, pe măsură ce intensitatea luminii creşte, câmpul electric al luminii începe să joace un rol similar cu acela al unui câmp electric extern static. Lumina însăşi modifică astfel indicele de refracţie al mediului de cristal lichid pe măsură ce se propagă prin el. Deoarece cristalele lichide sunt uşor de distorsionat de către forţe mici, proprietăţile optice neliniare ale luminii sunt substanţiale, deşi lente, întrucât contribuţia majoră este dată de mişcarea nucleelor din moleculă şi nu de mişcarea electronilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.4 Ordinea moleculară şi transformările de fază

IV.4.1 Ordinea orientaţională

Deoarece în cristalele lichide nematice ordinea de poziţie pe distanţe mari este absentă, interesul major este acordat ordinii orientaţionale care se poate extinde pe distanţă mare. Am arătat că acest lucru se poate face definind o funcţie de distribuţie orientaţională care să fie proporţională cu probabilitatea aflării axei lungi a moleculei într-un element de unghi solid $d\Omega$ relativ la un sistem de coordonate în care axa Oz este paralelă cu directorul **n**. Fiindcă faza nematică este aproape întotdeauna uniaxială, vom considera că $f(\Omega)$ nu depinde de unghiul azimutal φ, ci numai de unghiul polar θ, după cum se poate vedea în Fig.4.11. În relaţia (4.2) era prezentată o dezvoltare a funcţiei de distribuţie după polinoamele Legendre de ordin par. Coeficientul S_2 este cel mai important şi se numeşte parametrul de ordine al fazei nematice, mai simplu notat cu S. El este, prin definiţie,

$$S = \int_0^{\pi} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) f(\theta) \sin\theta d\theta \Big/ \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta. \tag{4.3}$$

Dacă ordinea moleculară este perfectă, $f(\theta) \to \delta(\theta)$ şi rezultă $S = 1$. Dacă moleculele sunt orientate aleator, $f(\theta)$ este o constantă — egală cu $\frac{1}{4\pi}$ — iar $S = 0$, valoare ce este caracteristică fazei lichide izotrope.

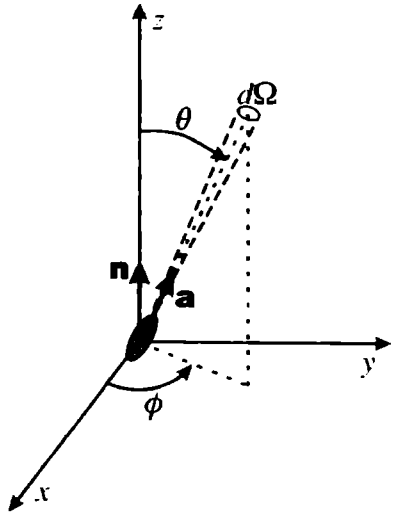


Fig.4.11 Coordonatele unei molecule individuale.

Experimental funcţia de distribuţie $f(\theta)$ nu se poate determina direct. Parametrul de ordine de orientare S se poate însă determina indirect, măsurându-se orice mărime macroscopică ce prezintă anizotropie în faza de cristal lichid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă dorim cunoaşterea mai precisă a funcţiei $f(\theta)$ trebuie să determinăm coeficientul S_4, care reprezintă valoarea medie a lui $P_4(\cos\theta)$. Există mai multe metode prin care se poate determina S_4, cum ar fi: împrăştierea Raman, împrăştierea elastică a razelor X sau a neutronilor sau rezonanţa electronică paramagnetică. Deşi aceste metode nu conduc la exact aceeaşi valoare, se poate spune că S_4 este mic în comparaţie cu S, devenind neglijabil în apropierea temperaturii de tranziţie din faza de cristal lichid în faza de lichid izotrop. Din acest motiv cele mai multe dintre teoriile fenomenologice sau statistice ale tranziţiei de fază se referă numai la comportarea lui S.

Să revenim la problema măsurării lui S. Prin definiţie, el este valoarea medie a polinomului Legendre de ordin 2, $P_2(\cos\theta)$. Acesta din urmă este însă strâns legat de funcţiile sferice $Y_{2m}(\theta,\varphi)$, unde $m=-2,-1,0,1,2$. Cele 5 funcţii sferice de ordinul 2 se transformă la rotaţii în acelaşi mod în care se transformă o mărime tensorială simetrică de urmă nulă. Astfel de mărimi pot fi, de exemplu, susceptibilităţile magnetice sau electrice ale nematicului.

Să considerăm o moleculă alungită cu simetrie cilindrică. Faţă de axele principale ale moleculei — care sunt axele principale de inerţie — tensorul susceptibilităţii moleculare magnetice se scrie

$$\chi^{mol}=\begin{pmatrix}\chi_{\perp}^{mol} & 0 & 0\\ 0 & \chi_{\perp}^{mol} & 0\\ 0 & 0 & \chi_{\parallel}^{mol}\end{pmatrix} \tag{4.4}$$

Definim anizotropia susceptibillităţii moleculare magnetice prin relaţia

$$\chi_a^{mol}=\chi_{\parallel}^{mol}-\chi_{\perp}^{mol}. \tag{4.5}$$

Similar, vom defini anizotropia susceptibilităţii macroscopice

$$\chi_a=\chi_{\parallel}-\chi_{\perp}, \tag{4.6}$$

unde, de data aceasta, semnele $\parallel$ şi $\perp$ indică direcţii paralele, respectiv perpendiculare pe directorul $\mathbf{n}$. În cazul unei alinieri perfecte a moleculelor de nematic, anizotropia macroscopică atinge valoarea maximă

$$\chi_{a,\max}=N\chi_a^{mol}=N\left(\chi_{\parallel}^{mol}-\chi_{\perp}^{mol}\right). \tag{4.7}$$

Dacă alinierea nu este perfectă, anizotropia susceptibilităţii macroscopice va fi mai mică. La limită, în cazul orientării izotrope a moleculelor aceasta tinde către zero. Va exista, deci, relaţia

$$\chi_a=N\chi_a^{mol}S. \tag{4.8}$$

Această relaţie este foarte corectă pentru susceptibilitatea magnetică întrucât răspunsul macroscopic al nematicului este pur şi simplu o sumă după răspunsurile slabe (diamagnetice) moleculare. La nematicele cu inele aromatice (benzen) susceptibilitatea moleculară cea mai mare (negativă) apare în cazul în care câmpul magnetic este perpendicular pe planul inelului. Astfel, χ_a este pozitiv. În cazul esterilor colesterolului — cu inele saturate — χ_a este negativ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Anizotropia optică dielectrică, măsurată atât prin anizotropia indicelui de refracţie cât şi prin dicroismul nematicului, conduce la valori mai puţin precise pentru S deoarece atunci când sumăm răspunsurile moleculare trebuie aplicate nişte corecţii de câmp electric local. S-a găsit că forma corecţiilor locale de câmp este simplă şi independentă de temperatură, astfel încât se pot folosi datele dielectrice pentru determinarea lui S. Şi despicările RMN sunt direct proporţionale cu S. Experimental, S se poate determina şi din măsurări de împrăştiere Raman sau din difracţie de raze X. În concluzie, putem considera cunoscută distribuţia moleculară în faza nematică atunci când ştim direcţia lui $\mathbf{n}$ şi parametrul de ordine S.

Să definim tensorul simetric de urmă nulă Q_{ij}, extrăgând partea anizotropă a susceptibilităţii magnetice macroscopice, adică

$$Q_{ij} = q\left(\chi_{ij} - \left(\frac{1}{3}\sum_{\alpha}\chi_{\alpha\alpha}\right)\delta_{ij}\right), \tag{4.9}$$

unde q este un factor de normare astfel ales încât

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}S\left[n_i n_j - \left(\frac{1}{3}\right)\delta_{ij}\right], \tag{4.10}$$

n_i fiind componentele directorului. Acest tensor este real, simetric şi de urmă nulă şi se numeşte *parametrul de ordine tensorial.* Evident că dacă se cunosc $\mathbf{n}$ şi S se poate determina Q_{ij}. Invers, Q_{ij} defineşte versorul $\mathbf{n}$ şi valoarea S. Într-adevăr, orice tensor real, simetric de ordinul trei admite un sistem de axe principale faţă de care el este diagonal, ecuaţia cu valori proprii determinând cosinuşii directori, n_i.

Fie urma lui Q^2

$$TrQ^2 = \sum_{i,j} Q_{ij}Q_{ji} = \frac{9}{4}S^2\sum_{i,j}\left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right)\left(n_j n_i - \frac{1}{3}\delta_{ji}\right) = \frac{3}{2}S^2, \tag{4.11}$$

unde s-a folosit relaţia $\sum_i n_i n_i = 1$. Astfel, $S = \pm\sqrt{\frac{2}{3}TrQ^2}$. Semnul lui S se obţine din semnele valorilor proprii ale lui Q_{ij}. Dat fiind faptul că distribuţiei izotrope îi corespunde $S = 0$, s-ar părea că valori negative ale lui S nu au sens. În realitate, valori negative ale lui S descriu o distribuţie cu simetrie cilindrică faţă de $\mathbf{n}$, dar cu valoarea medie a lui θ apropiată de $\frac{\pi}{2}$. Analizându-se expresia (4.3) se oservă că distribuţiei extreme $f(\theta) = \delta\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)$ îi corespunde $S = -\frac{1}{2}$.

Faza nematică este deci bine definită de $\mathbf{n}$ (direcţia medie) şi de S (dispersia faţă de direcţia medie). Pentru un volum foarte mare — neglijând deci suprafeţele — şi în afara câmpurilor sau influenţelor externe, $\mathbf{n}$ şi S sunt peste tot aceiaşi, adică $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}$ şi $S(\mathbf{r}) = S$. La o anumită temperatură valoarea lui S este aceea pentru care energia liberă totală a sistemului este minimă. În schimb, asupra lui $\mathbf{n}$ nu există nici o constrângere, toate direcţiile fiind egal probabile, desigur, în condiţiile menţionate mai înainte. (În realitate, $\mathbf{n}$ este fie impus de interacţia cu suprafeţele sau cu câmpurile externe, fie se obţine o structură de domenii, asemănătoare domeniilor feromagnetice într-un material magnetizat.) O modificare locală a lui S va presupune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o creştere însemnată de energie, modificarea locală a lui $\mathbf{n}$, în schimb, se va face cu o creştere foarte mică de energie. În cazul în care există distorsiuni mici de la starea de echilibru, sistemul se poate caracteriza printr-un câmp al directorului $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, dar la S constant. Ţinând cont că variaţiile detectabile ale lui $\mathbf{n}$ se pot vedea numai la distanţe cu mult mai mari decât distanţele intermoleculare, se poate utiliza o teorie elastică, asemănătoare cazului corpului solid.

Revenind la relaţia (4.10), în situaţia în care $\mathbf{n}$ nu este constant, chiar dacă S se menţine constant va apărea o modificare a parametrului de ordine tensorial

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} S\left[3n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij}\right]. \tag{4.12}$$

Făcând o mediere în timp şi peste fluctuaţiile spaţiale ale lui Q se obţine, în sistemul principal de axe,

$$< Q_{ij} >= \begin{pmatrix} -1/2(Q-B) & 0 & 0 \\ 0 & -1/2(Q+B) & 0 \\ 0 & 0 & Q \end{pmatrix} \tag{4.13}$$

unde Q şi B se numesc parametrii de ordine *uniaxial* şi *biaxial*

$$Q = S\left(1 - \frac{3}{2} < n_x^2 + n_y^2 >\right), \tag{4.14}$$

$$B = \frac{3}{2} < n_x^2 - n_y^2 > . \tag{4.15}$$

Q şi B sunt definiţi în termenii fluctuaţiilor directorului presupuse a nu fi izotrope în planul xy. Acest lucru se poate realiza, de exemplu, în cazul în care, în cristale lichide cu anizotropia electrică negativă se aplică un câmp electric extern perpendicular pe director. Dacă însă $< n_x^2 >=< n_y^2 >$, parametrul biaxial se anulează, iar parametrul uniaxial devine egal cu parametrul (scalar) de ordine

$$S = \frac{< 3\cos^2\theta - 1 >}{2} \tag{4.16}$$

Teoretic se arată că şi moleculele care nu prezintă simetrie cilindrică pot prezenta faze nematice biaxiale, adică acelea în care nu toate direcţiile din planele normale pe director sunt echivalente. Astfel de faze s-au observat atât în sisteme nematice liotrope cât şi în cele termotrope.

IV.4.2 Ordinea de poziţie de scurtă, medie şi lungă distanţă

Ordinea de poziţie se descrie cel mai simplu prin funcţia de corelaţie densitate-densitate

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') =< \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') > -\overline{\rho}^2 \tag{4.17}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $\rho(\mathbf{r})$ este densitatea în vecinătatea punctului reprezentat de $\mathbf{r}$, iar $\bar{\rho}$ este valoarea medie a densităţii. Dacă această funcţie nu scade la zero atunci când $\mathbf{r} - \mathbf{r}' \to \infty$, se poate vorbi de o adevărată ordine de poziţie pe distanţă lungă. Dacă funcţia de corelaţie scade la zero ca $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-\eta}$, unde η poate depinde de temperatură, atunci ordinea de poziţie este de distanţă medie. În fine, dacă scăderea funcţiei de corelaţie este exponenţială, $e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\xi}$, unde ξ este *lungimea de corelaţie*, atunci există numai ordine de scurtă distanţă. Ordinea de lungă distanţă este o caracteristică a stării cristaline. Ordinea de distanţă scurtă este tipică stării lichide (izotrope). În cazul cristalelor lichide s-au putut observa toate cele trei forme de ordine de poziţie.

Difracţia razelor X este instrumentul cel mai preţios folosit în măsurarea ordinii de poziţie. Rezoluţia înaltă, existenţa unor surse intense combinate cu posibilitatea de a avea monodomenii conduc la obţinerea unor informaţii detaliate în privinţa structurii fazelor. Deoarece secţiunea eficace de împrăştiere a razelor X se poate exprima în termenii transformatei Fourier a funcţiei de corelaţie densitate-densitate, poziţia maximelor de împrăştiere în spaţiul reciproc ne permite să determinăm structura periodică spaţială a probei, în timp ce forma maximelor ne indică extinderea spaţială a acestei periodicităţi. (*Cf.* D.E.Brâncuş, *Fizica solidului*, Editura Universităţii din Bucureşti, 2000)

IV.4.2.1 Cristale lichide nematice

Ordinea de poziţie a cristalelor lichide nematice este de distanţa scurtă, dar anizotropă. Cu alte cuvinte, secţiunea eficace a împrăştierii de raze X pe un monodomeniu orientat prezintă două spoturi difuze. Unul dintre ele reprezintă un vector de undă $q_{\|} = \frac{2\pi}{L}$, de-a lungul directorului, unde L este de ordinul lungimii unei molecule, iar celălalt reprezintă vectorul de undă $q_{\perp} = \frac{2\pi}{d}$, perpendicular pe director, d fiind de ordinul grosimii moleculare. Aceste fapte ne indică existenţa a două lungimi de corelaţie ce caracterizează ordinea poziţională de scurtă distanţă în nematice, $\xi_{\|}$ de-a lungul directorului şi $\xi_{\perp}$ perpendicular pe director. Câteodată spotul difuz de-a lungul directorului creşte în intensitate şi se îngustează pe măsură ce temperatura scade către valoarea corespunzătoare tranziţiei spre o fază de smectic A. Acest fapt este considerat ca un precursor al ordinii de distanţă lungă existentă în smectice, iar cunoaşterea exactă a modului în care apare această ordine a făcut obiectul multor cercetări, atât teoretice cât şi experimentale.

IV.4.2.2 Cristale lichide colesterice

Faza nematică este caracterizată de un director ce nu variază în spaţiu (în cazul monodomeniilor libere, fără defecte). Există însă alte faze de cristal lichid în care directorul variază în spaţiu. Cel mai adesea apare o torsiune a directorului, aşa cum se întâmplă atunci când moleculele de cristal lichid sunt chirale, adică nu prezintă un centru de inversie ca element de simetrie. În timp ce moleculele chirale pot forma atât faze chirale cât şi faze achirale, moleculele achirale nu formează niciodată faze

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chirale de cristal lichid.

Cel mai convenabil mod de a descrie torsiunea unei faze chirale este prin intermediul variaţiei unei proprietăţi macroscopice tensoriale, cum ar fi partea anizotropă a constantei dielectrice, ε_{ij}.

Să considerăm un cristal lichid nematic chiral cu pasul P şi axa elicei de-a lungul axei Oz. Componentele directorului sunt

$$n_x = \cos(2\pi z/P), \quad n_y = \sin(2\pi z/P), \quad n_z = 0. \tag{4.18}$$

Partea anizotropă a constantei dielectrice este dată de $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_a (n_i n_j - \delta_{ij}/3)$ unde ε_a este diferenţa — sau anizotropia — dintre constantele dielectrice măsurate paralel sau perpendicular pe director, $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$, (vezi şi expresiile (4.9) şi (4.10)). Adică, ε_{ij} are forma

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_a}{3} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \frac{3}{2}\cos\left(\frac{4\pi z}{P}\right) & \frac{3}{2}\sin\left(\frac{4\pi z}{P}\right) & 0 \\ \frac{3}{2}\sin\left(\frac{4\pi z}{P}\right) & \frac{1}{2} - \frac{3}{2}\cos\left(\frac{4\pi z}{P}\right) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{4.19}$$

Deoarece ε_{ij} este un tensor simetric de urmă zero, sunt necesare, în general, 5 mărimi independente pentru a-l descrie. Pentru faze chirale, modul cel mai convenabil de a face acest lucru este prin definirea a cinci tensori de bază, fiecare izomorf cu o armonică sferică de ordin 2,

$$\begin{aligned} T_{ij}^{\pm 2} &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & \pm i & 0 \\ \pm i & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ T_{ij}^{\pm 1} &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \pm i \\ 1 & \pm i & 0 \end{pmatrix} \\ T_{ij}^{0} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{4.20}$$

Atunci

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\sum_{m=-2}^{2} \left(\varepsilon_m T_{ij}^{\pm m} e^{i\mathbf{qr}} + \varepsilon_m^* \left(T_{ij}^{\pm m}\right)^* e^{-i\mathbf{qr}}\right) \tag{4.21}$$

unde ε_m este amplitudinea modului structural descris de fiecare tensor de bază, iar $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Modurile $m = \pm 2$ descriu o variaţie planară a torsiunii directorului, $m = -2$ dând o rotaţie pe dreapta, iar $m = 2$ o rotaţie pe stânga. Modurile $m = \pm 1$ reprezintă o variaţie pe un con, axele directorului făcând un unghi de 45^0 cu axa elicei, iar $m = 0$ descrie directorul unei stări nematice nechirale. Cele trei moduri sunt prezentate în Fig.4.12. Folosind această formulare expresia (4.19) a lui ε_{ij} se poate exprima ca o combinaţie între modul $m = -2$ şi modul $m = 0$, unde $\varepsilon_{-2} = -\frac{\varepsilon_a}{\sqrt{6}}$ iar $\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_a}{2}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

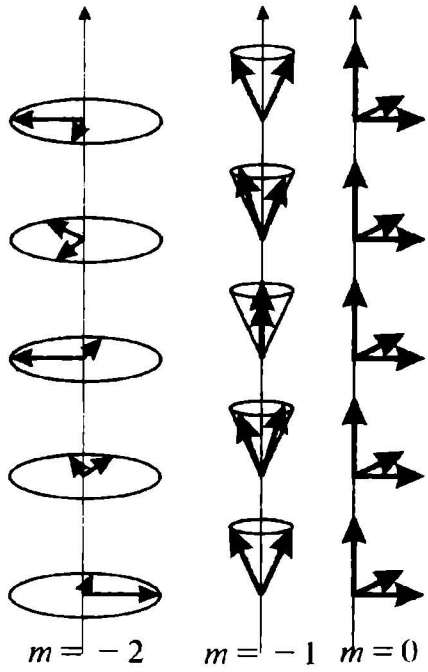


Fig.4.12 Definirea bazelor sferice.

În timp ce valoarea minimă observată a pasului este în jurul a $100nm$, nu există nici o limitare superioară pentru mărimea acestuia. Amestecând cantităţi egale de stereoizomeri (amestec racemic) se obţine o fază nematică achirală, adică o fază colesterică cu pasul infinit. Variaţia uniformă a indicelui de refracţie datorită structurii elicoidale produce efecte optice spectaculoase atunci când lungimea de undă a luminii ce trece prin cristalul lichid este egală cu pasul. Printre aceste efecte se pot include reflexia luminii circular polarizate precum şi activitatea optică anomală. Faptul că la incidenţă normală nu se văd reflexiile de ordin superior arată că descrierea componentelor directorului prin funcţii sinusoidale (4.18) este corectă.

Deoarece pasul este de cel puţin 10 ori mai mare decât grosimea unei molecule, un pachet de straturi perpendicular pe axa elicoidală şi gros de câteva dimensiuni moleculare prezintă o ordine orientaţională similară celei nematice. Din acest motiv fazele de cristal lichid nematic chiral se mai numesc faze torsionate. Trebuie să avem totuşi în vedere că simetria uniaxială a fazei nematice este ruptă prin torsiunea directorului, adică o direcţ ie perpendiculară pe directorul local se poate alege paralelă cu axa elicoidală, în schimb cealaltă direcţie ortogonală va fi perpendiculară pe axa elicoidală. Pentru că torsiunea, la scară moleculară, este de regulă mică, în cele mai multe cazuri acest efect este şi el mic.

Există cel puţin o situaţie în care faptul că un nematic chiral nu mai este uniaxial la scară locală devine important. Atunci când lungimea de coerenţa a fluctuaţiilor de orientare este comparabilă cu pasul, caracterul biaxial al ordinii locale de orientare capătă o importanţă crucială şi pot apărea noi faze stabile, numite adesea faze albastre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.4.2.3 Cristale lichide nematice biaxiale

Existenţa unor faze nematice biaxiale a constituit subiect de discuţie pentru multă vreme. În astfel de faze, axele moleculare ortogonale pe axa lungă a moleculelor pot prezenta şi ele o ordine de poziţie, similară cu ordinea de poziţie a axelor moleculare lungi. Primele faze nematice biaxiale au fost observate atât în cazul moleculelor alungite cât şi în cel al moleculelor discotice. În primul caz, miezul moleculei este un complex metalic cu patru legături adiacente: două grupuri alungite aşezate în opoziţie, materializând axa lungă, şi două grupuri laterale mai scurte aşezate perpendicular pe axa lungă a moleculei. În cel de al doilea caz, două grupuri moleculare cu inele aromatice sunt legate împreună într-o moleculă mai lungă.

Într-un capitol anterior s-au prezentat proprietăţile electrice deosebite ale fazei nematice a moleculelor de AZPAC. Datorită formei semidiscotice a moleculelor, ordinea nematică este tot biaxială, cea de a doua direcţie fiind aceea a momentului macroscopic de dipol. Ordinea moleculară biaxială se poate observa experimental prin măsurări optice, electrice sau prin difracţie de raze X.

IV.4.2.4 Cristale lichide smectice

În cristale lichide smectice pot apărea toate tipurile de ordine de poziţie: de distanţa scurtă, medie şi lungă. În timp ce ordinea de poziţie dominantă este dată de tendinţa de a se forma o structură stratificată, ordine de poziţie de diferite feluri poate apărea şi de-a lungul a două direcţii paralele cu planele smecticului. Desigur, când există ordine de poziţie de lungă distanţă în toate cele trei direcţii putem vorbi de o fază cristalină, dar pot fi şi faze intermediare în care, pe o direcţie sau două, dezordinea este mai mare.

Faza de smectic A prezintă ordine de poziţie într-o singură dimensiune, adică există o tendinţă a moleculelor de a se aranja în straturi cu normalele paralele cu directorul. De Gennes a prezentat pentru prima dată această ordine sub forma unei variaţii sinusoidale a densităţii

$$\rho(\mathbf{r}) = \overline{\rho} + \mathrm{Re}\left[\Psi \cdot e^{i(2\pi/L)z}\right]. \tag{4.22}$$

Aici L reprezintă distanţa dintre straturi, iar z este luat de-a lungul directorului. Ψ este un parametru de ordine complex; $|\Psi|$ este o mărime a variaţiei densităţii pe măsură ce se trece de la un strat la altul, iar faza lui Ψ ne arată unde sunt aşezate straturile de-a lungul lui z.

Se ştie de mult timp că nu este posibilă o ordine veritabilă de distanţă lungă într-o *singură dimensiune*. Aceste argumente sunt valabile şi în cazul fazelor cristalelor lichide pentru care s-a arătat că funcţia de corelaţie scade cu o anumită putere a distanţei (ordine de distanţă medie). În smecticul A ordinea de poziţie în cadrul straturilor este de distanţă scurtă, cu lungimea de corelaţie de ordinul a numai câteva dimensiuni moleculare.

Ordinea de poziţie în planele perpendiculare pe director poate lua diferite forme. De exemplu, în *smecticul B hexatic* ordinea de poziţie este de distanţă medie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în direcţia normală la plane dar de distanţă scurtă în cadrul planelor, însă cu lungimea de corelaţie ceva mai mare decât în cazul smecticului A. În faza smectic B (propriu zis), spre deosebire de faza smectic B hexatic, există şi în interiorul planelor o ordine de distanţă medie dar, în contrast cu faza cristalină, nu există o corelare între ordinea dintr-un plan cu ordinea din celelate plane.

Există şi faze smectice în care directorul nu este normal la plane ci face un anumit unghi faţă de acesta — *unghiul de înclinare* sau de *tilt*. Analogul înclinat al fazei smectic A este faza smectic C. În multe cazuri unghiul de tilt creşte de la valori foarte mici, imediat sub temperatura de tranziţie de la smectic A la smectic C, până la valori în jurul a 30^0. Şi aici ordinea de poziţie de-a lungul planelor este de distanţă scurtă. Dacă în cadrul planelor apare ordine de medie distanţă, se obţin faze tiltate analoge fazelor B hexatic sau smectic B, notate cu F, respectiv G, precum şi altele pe care nu le vom mai descrie.

IV.4.2.5 Cristale lichide smectice chirale

Există şi versiuni chirale ale fazelor smectice tiltate. Un exemplu îl reprezintă faza smectic C chiral (notată şi smectic C*). În acest caz axa z este de-a lungul normalei la plane dar, trecând de la un plan la altul, directorul se roteşte în jurul acestei axe, aflându-se tot timpul pe suprafaţa unui con cu unghiul de tilt al fazei smectice. Dacă P este pasul elicei şi θ unghiul de tilt, componentele directorului vor fi

$$n_x = \sin\theta\cos\left(2\pi z/P\right), \quad n_y = \sin\theta\sin\left(2\pi z/P\right), \quad n_z = \cos\theta. \tag{4.23}$$

Atunci ε_{ij} are următoarea formă

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_a \begin{pmatrix} \sin^2\theta\cos^2\left(\frac{2\pi z}{P}\right) - \frac{1}{3} & \sin^2\theta\sin\left(\frac{2\pi z}{P}\right)\cos\left(\frac{2\pi z}{P}\right) & \sin\theta\cos\theta\cos\left(\frac{2\pi z}{P}\right) \\ \sin^2\theta\sin\left(\frac{2\pi z}{P}\right)\cos\left(\frac{2\pi z}{P}\right) & \sin^2\theta\sin^2\left(\frac{2\pi z}{P}\right) - \frac{1}{3} & \sin\theta\cos\theta\sin\left(\frac{2\pi z}{P}\right) \\ \sin\theta\cos\theta\cos\left(\frac{2\pi z}{P}\right) & \sin\theta\cos\theta\sin\left(\frac{2\pi z}{P}\right) & \cos^2\theta - \frac{1}{3} \end{pmatrix}. \tag{4.24}$$

Ca şi în cazul nematicelor chirale, ε_{ij} se poate exprima ca o combinaţie liniară a modurilor structurale descrise de tensorii din (4.20). Sunt trei moduri care contribuie la ε_{ij}, iar ponderea fiecăruia depinde de valoarea unghiului de tilt. Pentru o fază elicoidală cu sensul pe dreapta, ponderea modului cu $m = 0$ este proporţională cu $(3\cos^2\theta - 1)/2$, ponderea modului cu $m = -1$ este proporţională cu $\sin\theta\cos\theta$, iar cea corespunzătoare modului $m = -2$ este proporţională cu $\sin^2\theta$.

IV.4.2.6 Cristale lichide feroelectrice

Pentru ca un material să fie feroelectric trebuie ca constituenţii săi — moleculele — să fie polari. De asemenea este necesar să nu existe elemente de simetrie care ar face ca orientări ale momentelor dipolare într-o direcţie sau în direcţia opusă să aibă aceeaşi probabilitate. Din acest motiv nu orice fază de cristal lichid poate prezenta proprietăţi feroelectrice, adică să prezinte o *polarizare spontană* macroscopică. Faza nematică uniaxială are proprietăţi de simetrie descrise de grupul $\mathcal{D}_{\infty v}$ (sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\mathcal{D}_{\infty h}$). Dacă momentul de dipol electric este longitudinal, echivalenţa între cele două sensuri ale directorului $\mathbf{n}$ şi $-\mathbf{n}$ face imposibilă faza feroelectrică. La fel, simetria de rotaţie în jurul directorului împiedică existenţa fazei feroelectrice dacă momentul de dipol molecular este transversal. În cazul unui moment de dipol înclinat faţă de axa lungă a moleculei, cele două argumente anterioare se aplică simultan, interzicând existenţa fazei feroelectrice.

În cazul fazei smectic A simetria se reduce de la $\mathcal{D}_{\infty v}$ la $\mathcal{D}_{\infty}$, dar rămâne suficient de ridicată ca argumentele de mai sus să rămână valabile.

În faza smectic C simetria se reduce drastic. Aşa cum se vede în Fig.4.13.a există o axă de rotaţie de ordin 2 paralelă cu straturile smecticului şi un plan de simetrie perpendicular pe această axă care conţine unghiul de tilt — plan determinat de director şi normala la straturi — simetria fiind descrisă de grupul $\mathcal{C}_{2h}$. Polarizarea spontană, fiind o mărime vectorială, trebuie să se găsească de-a lungul axei de rotaţie C_2, dar existenţa planului orizontal de simetrie face ca cele două direcţii ale axei C_2 să fie echivalente. O polarizare spontană macroscopică nu poate apărea. Atunci când o parte din moleculele mezofazei sunt chirale, centrul de simetrie şi planul de reflexie dispar, rămânând numai o axă C_2; deci, simetria se reduce şi mai mult fiind descrisă de grupul $\mathcal{C}_2$. Această simetrie este compatibilă cu existenţa unei polarizări spontane cu condiţia suplimentară ca moleculele să prezinte un moment dipolar transversal (măcar o componentă transversală nenulă), iar directorul să nu varieze în spaţiu. În fiecare strat al smecticului apare o polarizare spontană conţinută în strat şi perpendiculară pe director. Dacă însă, aşa cum se întâmplă de fapt, directorul îşi modifică poziţia descriind o elice la trecerea de la un strat la altul, şi polarizarea din fiecare strat îşi va modifica direcţia în mod corespunzător, orientarea ei parcurgând 360^0 de-a lungul unui pas. Prin mediere, polarizarea spontană a întregii faze de smectic C* se anulează. O astfel de fază poate fi numită *helielectrică*. Doar dacă, într-un anumit mod, se desface elicea, adică pasul tinde către infinit, polarizările din cadrul fiecărui strat vor fi orientate în acecaşi direcţie, iar faza va deveni feroelectrică.

În Fig.4.13.b se vede cum se reduce simetria locală, prin comparaţie cu aceea din Fig.4.13.a. În fiecare strat sunt tot atâtea molecule cu orientarea (convenţională) în sus cât şi cu orientarea în jos. Este suficient să analizăm numai două astfel de molecule. Dacă presupunem că fiecare moleculă are un moment de dipol care iese din planul paginii, acestea vor avea direcţia axei C_2. Structura stratificată nu va prezenta centru de inversie. O structură degenerată, cu dipolii îndreptaţi înspre planul paginii, nu se poate produce prin simpla rotire a moleculelor cu 180^0 în jurul axelor lor lungi. Structura echivalentă din punct de vedere energetic se poate obţine numai dacă moleculele ar fi înclinate în planul paginii dar în direcţie opusă, adică θ ar trebui să treacă în $-\theta$. Ca să înţelegem mai bine aceste lucruri, să ne gândim că sensul de parcurgere al elicei este condiţionat de sensul centrului chiral. Tocmai lipsa de simetrie la inversie a centrului chiral face ca faza smectic C obişnuită să se transforme într-una elicoidală. O paralelă intuitivă, dar deloc deplasată, s-ar putea face cu situaţia în care încercăm să apropiem mult unul de altul două arcuri elicoidale paralele. Arcurile de acelaşi sens pot intra mult unul în celălalt (distanţa de apropiere între axele arcurilor fiind limitată doar de grosimea sârmei). În schimb, arcurile de sens contrar nu se pot apropia la distanţe, între axe, mai mici de un diametru al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

elicei.

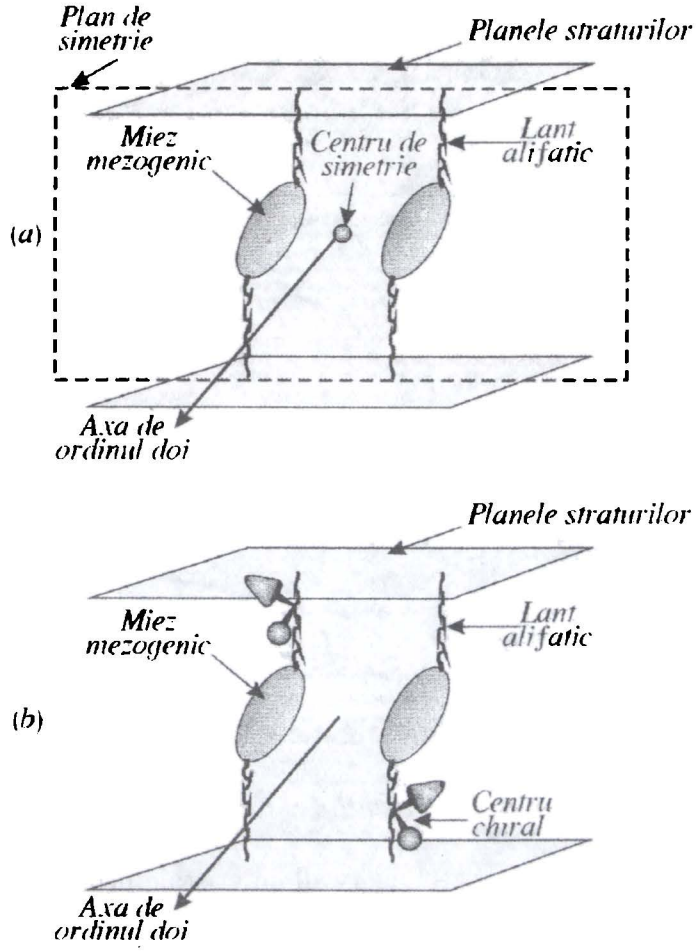


Fig.4.13 Simetriile fazelor smectic C şi Smectic C*.

În 1980 Clark şi Lagerwall au proiectat şi realizat un dispozitiv cu cristale lichide feroelectrice stabilizate prin intermediul suprafeţei. În aceste dispozitive moleculele de smectic C* sunt aliniate paralel cu suprafeţele unei celule capilare plane de sticlă; Fig.4.14. Grosimea capilarului trebuie să fie foarte mică ($\approx 2\mu m$) pentru a permite forţelor de suprafaţă să desfacă elicea fazei smectic C*. Direcţia polarizării este perpendiculară pe feţele de sticlă ale celulei, dar prin aplicarea unei diferenţe de potenţial mici între plăci se poate schimba sensul polarizării electrice într-un sens sau în altul. Acest fapt are ca efect rotaţia moleculelor pe conul de unghi θ până în poziţia simetrică, obţinându-se în final o rotire a directorului cu unghiul 2θ faţă de poziţia iniţială. Dacă celula este plasată între polarizori incrucişaţi şi dacă unghiul de tilt are o valoare în jurul a $22,5^0$, atunci la schimbarea sensului tensiunii electrice aplicate directorul se roteşte cu 45^0, rezultatul net fiind o modificare drastică a transmisiei optice prin probă. De exemplu, în cazul în care orientarea iniţială a directorului era paralelă cu unul din polarizori, la inversarea tensiunii transmisia optică variază de la zero la o valoare maximă. Pentru aplicaţii practice un parametru foarte important îl constituie *timpul de comutaţie* între cele două stări ale transmisiei optice. În cazul dispozitivului Clark-Lagerwall el este foarte scurt ($10 - 100\,\mu s$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

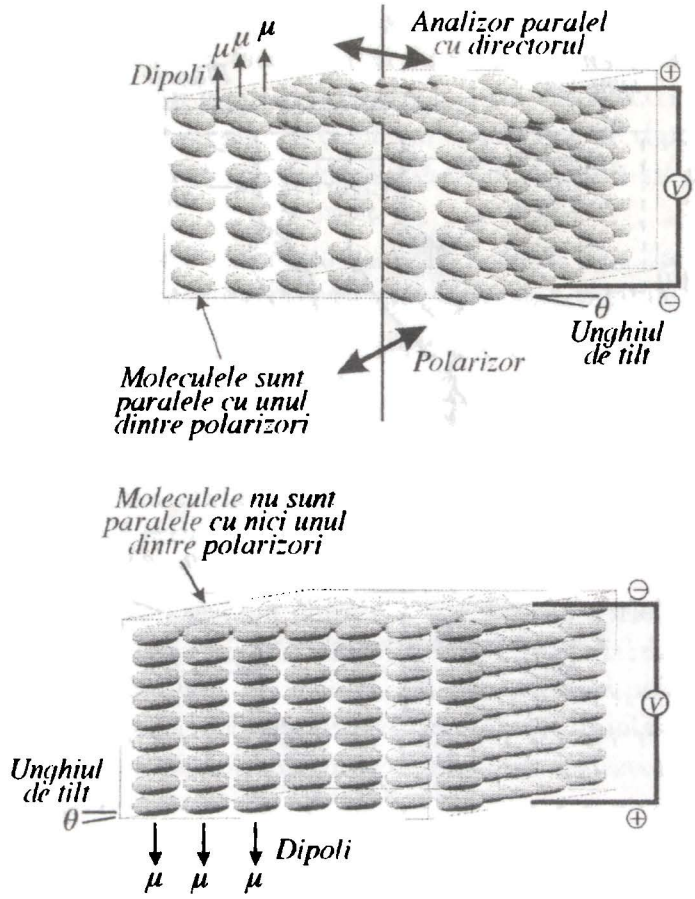


Fig.4.14 Dispozitivul Clark - Lagerwall cu cristale lichide feroelectrice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.5 Tranziţiile de fază

Multe substanţe mezogene prezintă o singură fază de cristal lichid la trecerea de la starea de solid spre aceea de lichid izotrop. Alte substanţe, însă, pot prezenta, în funcţie de temperatură, mai multe faze de cristal lichid, trecerea de la o fază la alta fiind caracterizată de o temperatură anumită. Cu creşterea temperaturii trecerea se face de la faze mai ordonate spre faze mai puţin ordonate, iar la scăderea temperaturii ordinea fazelor creşte. Merită să subliniem că, deşi temperaturile de tranziţie sunt caracteristice pentru o anumită substanţă, se poate întâmpla ca ele să nu fie aceleaşi dacă sensul de variaţie a temperaturii se schimbă. De exemplu, este posibil ca trecerea de la smectic C la smectic A să se facă la temperatura T_1 la încălzire, dar la răcire, trecerea de la smectic A la smectic C să se facă la altă temperatură $T_2 \neq T_1$. Mai mult, se poate întâmpla ca la topire, între cristalul solid şi lichidul izotrop să fie parcurse un anumit număr de mezofaze, iar la răcire, între lichidul izotrop şi solid să fie parcurse un număr diferit de mezofaze, pentru aceeaşi substanţă.

Un exemplu de substanţă ce prezintă mai multe mezofaze este *tereftalat-bis-(p-butilanilină) (TBBA)*

$$\underset{}{Cr} \underset{113}{\rightleftharpoons} \underset{}{SmB} \underset{144}{\rightleftharpoons} \underset{}{SmC} \underset{172}{\rightleftharpoons} \underset{}{SmA} \underset{200}{\rightleftharpoons} \underset{}{N} \underset{236}{\rightleftharpoons} \underset{}{I} \tag{4.25}$$

unde simbolurile au următoarele semnificaţii (uşor de bănuit): Cr≡ *cristal* solid, SmB≡smectic B , SmC≡smectic C, SmA≡smectic A, N≡nematic, I≡lichid izotrop.

Cele două săgeţi cu sensuri opuse ne arată că tranziţia are loc la aceeaşi temperatură, scrisă dedesubt şi exprimată în grade Celsius, fie la incălzire, fie la răcire. Fiecare din aceste temperaturi caracterizează o tranziţie de fază. De exemplu, $T_{NI} = 236^0C$ reprezintă temperatura tranziţiei de la faza de cristal lichid nematic la aceea de lichid izotrop. În cazul *TBBA*, la răcire, tranziţia de la lichid izotrop la cristalul lichid nematic apare la aceeşi valoare a temperaturii, $T_{IN} = 236^0C$. Nu toate substanţele prezintă această înşiruire de faze. Multe dintre faze pot să nu apară, astfel că pot exista diferite transformări, de exemplu, lichid izotrop — smectic A, nematic — smectic C, etc.

Multe transformări de fază sunt de ordinul întâi; numai câteva dintre transformări sunt de ordinul al doilea. De regulă, însă, tranziţiile de ordinul întâi au călduri latente mici — mult mai mici decât cele ce ar putea fi calculate prin simpla numărare a gradelor de libertate implicate în transformarea de fază. Astfel, ne aşteptăm să găsim o ordine moleculară incompletă în cazul fiecărei faze, cu efecte pretranziţionale notabile în vecinătatea fiecărei temperaturi de tranziţie.

Problema tranziţiilor de fază a preocupat lumea ştiinţifică de mult timp. Rezultate teoretice importante s-au obţinut atât printr-o abordare termodinamică, cât şi prin folosirea mecanicii statistice. În multe cazuri, studii teoretice au încercat, şi de multe ori au reuşit, să explice tranziţiile între fazele de cristal lichid.

Transformările de fază succesive de la lichid izotrop la nematic, la smectic A, la smectic C şi aşa mai departe până la cristalul solid constituie un foarte bogat câmp

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de studiu al interacţiior moleculare de diferite feluri ce conduc la ordonări succesive ale diferitelor grade de libertate ale mişcării moleculare. Această separare a diferitelor procese de ordonare prin diferite transformări de fază au făcut ca studiul cristalelor lichide să fie interesant şi din punct de vedere teoretic, nu numai pentru aplicaţii.

IV.5.1 Teoria Landau — de Gennes

Cea mai studiată tranziţie de fază este cea de la izotrop la nematic împreună cu dependenţa de temperatură a ordinii în starea nematică.

S-a observat experimental că parametrul de ordine S devine mic în apropierea tranziţiei către lichidul izotrop. Dacă tranziţia este de ordinul întâi, căldura latentă este mică, mult mai mică decât căldura latentă asociată pierderii bruşte a două grade de libertate a mişcării moleculelor. Existenţa unor creşteri pretranziţionale ale căldurii specifice ca şi birefringenţa indusă magnetic, creşterea puterii optice rotatorii la tranziţia nematic chiral — izotrop sugerează că tranziţia este aproape de ordinul al doilea. În aceste condiţii se poate folosi teoria Landau a tranziţiilor de fază. Ea necesită specificarea unui parametru de ordine adecvat pentru a descrie modificarea de simetrie ce apare la tranziţia de fază. Acest lucru se poate face cu ajutorul parametrului tensorial de ordine Q_{ij}, din relaţia (4.10).

Presupunând că S este uniform în spaţiu să dezvoltăm densitatea de energie liberă F după puterile lui S, reţinând termenii invarianţi la diferitele operaţii de simetrie ale fazei izotrope deoarece axa optică poate avea orice direcţie (cu egală energie) în absenţa câmpurilor externe.

$$F_c = F_0 + \frac{1}{2}A\,Tr\underline{Q}^2 - \frac{1}{3}B\,Tr\underline{Q}^3 + \frac{1}{4}C\,Tr\underline{Q}^4 + ... \qquad (4.26)$$

La temperaturi înalte (în faza izotropă) F trebuie să aibă un minim la $\underline{Q} = 0$, fapt ce exclude orice termen liniar şi impune ca $A > 0$. La temperaturi mai coborâte, în faza nematică, trebuie să apară un minim pentru $\underline{Q}$ finit. În absenţa termenului cubic, acest lucru se poate întâmpla cu A negativ şi C pozitiv. Deci, tranziţia va avea loc atunci când $A = 0$. Dacă A variază continuu cu temperatura iar C este tot timpul pozitiv, parametrul de ordine S al fazei ordonate creşte continuu de la valoarea zero atunci când T scade sub o valoare T_c (pentru care $A(T_c) = 0$). În Fig.4.15 se observă că avem imaginea obişnuită a unei tranziţii de fază de ordinul al doilea. Termenul cubic nu este totuşi zero. Existenţa termenului cubic diferit de zero este chiar o consecinţă a simetriei problemei. $\underline{Q}$ şi -$\underline{Q}$ nu reprezintă stări echivalente ale sistemului şi, după cum s-a remarcat deja, $\underline{Q}$ pozitiv reprezintă o distribuţie simetrică faţă de director în care moleculele au, în medie, o orientare a axelor lungi apropiată de aceea a directorului, în timp ce $\underline{Q}$ negativ reprezintă acea orientare simetrică faţă de $\mathbf{n}$ dar cu direcţiile axelor lungi apropiate de un plan perpendicular pe $\mathbf{n}$. Nu există nici un motiv ca cele două stări să aibă aceeaşi energie. După cum remarca *de Gennes*, este greu de imaginat de ce ar apărea fizic starea cu $\underline{Q} < 0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

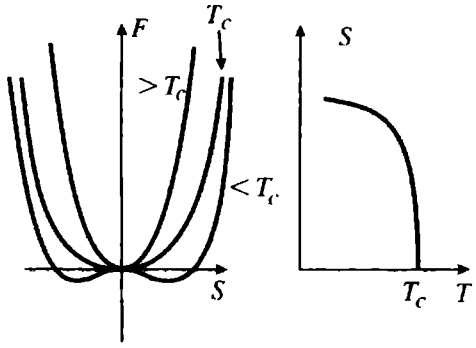


Fig.4.15 Variaţia energiei libere în funcţie de Q în absenţa termenului cubic.

De îndată ce termenul cubic apare în dezvoltarea energiei libere, tranziţia trebuie să fie de *ordinul întâi.* B fiind pozitiv, un al doilea minim local apare pentru anumit $S > 0$ şi $T > T_c$ (Vezi Fig.4.16)

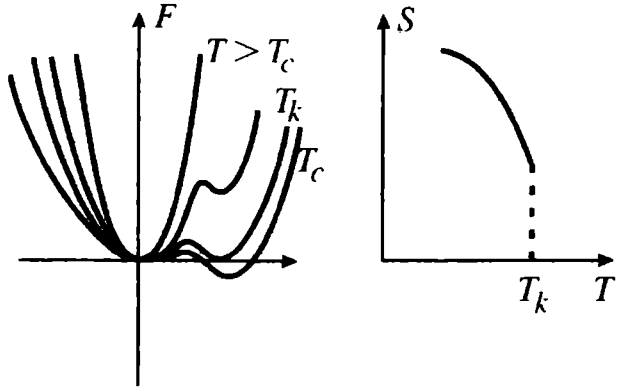


Fig.4.16 Variaţia energiei libere în funcţie de Q în prezenţa termenului cubic.

Pe măsură ce A se apropie de zero, acest al doilea minim devine minimul absolut la o anumită valoare $T_k > T_c$ şi faza nematică apare pentru prima dată direct cu $S = S_k \neq 0$; tranziţia este de ordinul întâi. Acceptând ideea lui Landau că F nu are singularităţi, A variază liniar cu temperatura în jurul lui T_c după legea

$$A = a\,(T - T_c)\,. \tag{4.27}$$

Calculându-se urmele diferitelor puteri ale lui Q se obţine

$$F_c = F_0 + \frac{3}{4}a\,(T - T_c)\,S^2 - \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4 + ... \tag{4.28}$$

La temperatura T_k, energia liberă se anulează atât pentru $S = 0$ cât şi pentru $S = S_k$. Mai mult, la aceste valori ale lui S energia liberă este minimă. Punând condiţiile

$$\begin{aligned} F\,(0) &= 0, \\ F\,(S_k) &= 0, \end{aligned}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left.\frac{\partial F}{\partial S}\right|_0 = 0, \tag{4.29}$$
$$\left.\frac{\partial F}{\partial S}\right|_{S_k} = 0,$$

se obţin

$$S_k = \frac{2}{9}\frac{B}{C}, \tag{4.30}$$

şi

$$T_k - T_c = \frac{B^2}{27aC} = \frac{B}{6}\frac{S_k}{a}. \tag{4.31}$$

Căldura latentă a tranziţiei se poate obţine din relaţia $T_k \Delta \mathcal{S}$, unde $\Delta \mathcal{S}$ este variaţia entropiei sistemului în timpul tranziţiei de fază. Deoarece

$$\mathcal{S} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{3}{4}aS^2, \tag{4.32}$$

calculându-se variaţia entropiei între starea cu $S = 0$ şi starea cu $S = S_k$, se găseşte căldura latentă

$$\textit{Căldura latentă} = \frac{3}{4}aT_kS_k^2. \tag{4.33}$$

Deoarece tranziţia este de ordinul I şi S este mare pentru valori mai mici decât T_k, dezvoltarea — în faza ordonată — după seria de puteri nu mai este utilă. Ar trebui incluşi nu numai puteri mai mari ale lui S, dar şi parametri de ordine de rang mai mare, de exemplu $\overline{S}_4$, etc. Acolo unde teoria fenomenologică Landau - de Gennes nu mai poate fi folosită, teoriile statistice se dovedesc a fi utile.

IV.5.2 Teorii statistice ale ordinii nematice

Însuşi de Gennes — laureat al premiului Nobel pentru studiul cristalelor lichide — spunea: *"Deja mecanica statistică a lichidelor este dificilă; mecanica statistică a nematicelor este şi mai grea"*.

O problemă centrală în teoria cristalelor lichide o prezintă aflarea acelor proprietăţi pe care trebuie să le aibă moleculele pentru ca ele să formeze una sau mai multe mezofaze.

Într-o teorie statistico-moleculară a cristalelor lichide trebuie luate în considerare atât funcţia de distribuţie a orientărilor moleculare cât şi calculul diferiţilor parametri termodinamici, inclusiv cel de ordine. O trăsătură centrală a teoriei o reprezintă dezvoltarea unei expresii analitice a energiei de interacţie a unei molecule individuale cu mediul înconjurător. Aceasta este o problemă foarte complicată. Cel mai adesea se foloseşte *aproximaţia câmpului molecular* în care se postulează existenţa unui câmp intern mediu cu care interacţionează molecula selecţionată. Acestă metodă a câmpului intern a fost dezvoltată teoretic de Weiss (în studiul feromagnetismului) şi de Born, folosindu-se cu oarecare succes şi în fizica stării solide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cristalele lichide sunt alcătuite din molecule anizotrope complicate şi, deci, este practic imposibil de a lua în considerare toate tipurile de interacţii dintre molecule. În general, s-au analizat doar patru tipuri de forţe intermoleculare, fiecare cu contribuţii diferite la energia de interacţie, şi anume

a) interacţiile între dipolii permanenţi;

b) interacţiile atractive de dispersie dintre moleculele considerate ca oscilatori dipolari;

c) repulsia spaţială — sterică — datorită dimensiunilor finite ale moleculelor şi formei lor specifice (fusiforme sau discoidale) precum şi a gradului redus de compresibilitate;

d) interacţia de inducţie dintre momentul permanent de dipol al unei molecule cu dipolii induşi de ea în moleculele învecinate.

IV.5.2.1 Teoria Born

Cea mai veche teorie statistică a cristalelor lichide este, în fapt, identică cu cea folosită de Langevin în studiul feromagnetismului. Ea postulează prezenţa unui câmp intern ce produce ordonarea dipolilor moleculari. Se găseşte faptul că valoarea momentului de dipol ar trebui să fie mai mare de $3,6D$. Dar, pentru *para–azoxianizol*, de exemplu, $p \approx 2,5D$, iar în azocompuşi $p \approx 0$. Teoria Born nu poate explica următoarele fapte:

— prezenţa unui moment dipolar nu este esenţială pentru existenţa unei stări de cristal lichid;

— efectele piezo şi piroelectrice nu apar în cristale lichide nematice;

— tranziţia de fază de la nemtic la izotrop este de ordinul întâi (cu o căldură latentă diferită de zero).

Astfel, contribuţia dipolilor permaneţi poate să nu fie predominantă în cazul cristalelor lichide nematice, dar, strict vorbind, ar trebui luată în consideraţie în cadrul unei teorii generale.

IV.5.2.2 Teoria câmpului molecular Maier — Saupe

Într-o serie de trei articole publicate în *Zeitschrift für Naturforschung* între 1958 şi 1960, *W. Maier* şi *A. Saupe* au pus bazele unei teorii statistice care a rezistat până în zilele noastre, chiar dacă de-a lungul anilor a suferit completări şi precizări. Ca şi în teoria Landau — de Gennes, teoria Maier — Saupe presupune că energia liberă a sistemului este o funcţie explicită de ordinea la distanţă ce apare sub temperatura de tranziţie, ignorându-se corelaţiile şi fluctuaţiile locale de distanţă scurtă. Teoria urmăreşte construirea unor expresii rezonabile pentru entropie şi energia potenţială a sistemului în termenii unei descrieri generale a ordinii de distanţă lungă. Apoi această energie liberă se minimalizează prin metoda variaţională şi se rezolvă în raport cu parametrul de ordine cu ajutorul căruia se pot calcula variabilele termodinamice.

În cea mai simplă formă a teoriei Maier – Saupe putem considera moleculele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ca nişte simple bastonaşe caracterizate de căte un versor **a** de-a lungul moleculei. Alegem axa Oz de-a lungul directorului **n**, ca în Fig.4.17.

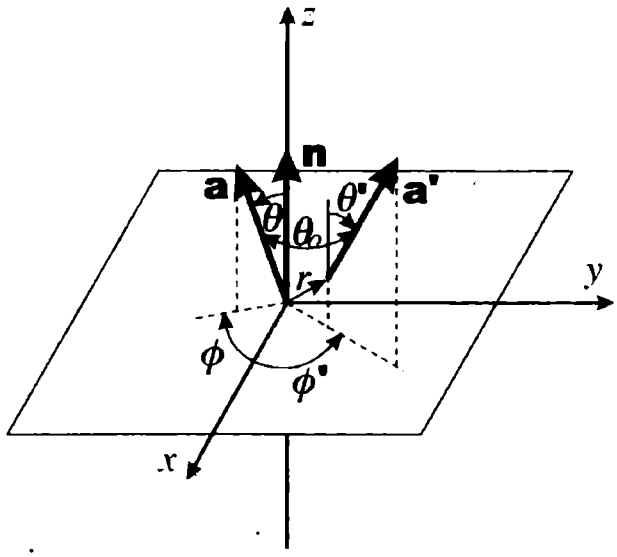


Fig.4.17 Orientarea reciprocă a două molecule.

Fie două molecule a căror direcţie este dată de versorii **a** şi **a**$'$ de orientări (θ, ϕ) şi (θ', ϕ'). Unghiul dintre cei doi versori este θ_0.

Potenţialul de interacţie dintre cele două molecule depinde de unghiul θ_0 şi de distanţa dintre ele. Considerăm că funcţia de distribuţie se poate aproxima prin produsul $\frac{N}{V} R(r) f(\theta)$ cu condiţiile

$$\int \frac{R(r)}{V} d^3r = 1; \qquad \int f(\theta)\, d\Omega = 1 \tag{4.34}$$

unde $R(r)$ este funcţia de distribuţie de poziţie, iar $f(\theta)$ este funcţia de distribuţie orientaţională. În cazul stării izotrope $f(\theta) = \frac{1}{4\pi}$, dar în cazul stării nematice $f(\theta)$ trebuie să aibă un maxim în jurul valorii $\theta = 0$. N este numărul total de molecule din volumul V, iar $d^3r = r^2 dr$. Dacă atât $f(\theta)$ cât şi $R(r)$ ar fi constante, funcţia de distribuţie ar reprezenta o densitate uniformă, $n = \frac{N}{V}$.

Energia totală de interacţie se poate obţine sumând potenţialul de interacţie dintre două molecule peste toate perechile ce se pot forma

$$\mathcal{E} = \sum_{(i,j)} \mathcal{V}(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j)\,. \tag{4.35}$$

Folosindu-ne de funcţia de distribuţie uniparticulă anterioară, putem exprima energia $\mathcal{E}$ sub forma

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \int_V d^3r' d\Omega' \frac{N}{V} R(r') f(\theta') \int_V d^3r \frac{N}{V} R(r) f(\theta) \mathcal{V}(r, \theta_0)\,. \tag{4.36}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Factorul $\frac{1}{2}$ provine din faptul că numărul de perechi ce se pot forma cu N molecule este

$$\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}, \tag{4.37}$$

dacă N este foarte mare.

Introducând potenţialul mediu

$$U(\theta_0) = \int d^3r \mathcal{V}(r,\theta_0) R(r) \tag{4.38}$$

energia totală de interacţie se scrie

$$\mathcal{E} = \frac{Nn}{2} \int d\Omega' f(\theta') \int d\Omega f(\theta) U(\theta_0), \tag{4.39}$$

unde $n = \frac{N}{V}$ este densitatea medie.

Să calculăm entropia sistemului folosindu-ne de relaţia foarte generală $\mathcal{S} = -k < \ln \rho >$. Atunci, entropia se poate scrie

$$\mathcal{S} = -k \int d\Omega N f(\theta) \ln(f(\theta)) + \textit{constantă}. \tag{4.40}$$

Pentru a găsi expresia lui $f(\theta)$ trebuie să minimizăm energia liberă $\mathcal{F} = \mathcal{E} - T\mathcal{S}$, ţinând cont de constrângerea

$$\int d\Omega f(\theta) = 1.$$

Vom folosi deci un singur multiplicator al lui Lagrange, şi

$$\delta \left(\mathcal{F} + \lambda \int f(\theta) d\Omega \right) = 0. \tag{4.41}$$

Cum funcţionala depinde numai de f, nu şi de $f' \equiv \frac{df}{d\theta}$, ea va avea un minim dacă

$$\frac{\partial}{\partial f} \left(\mathcal{F} + \lambda \int f d\Omega \right) = 0, \tag{4.42}$$

adică,

$$Nn \int d\Omega' f(\theta') U(\theta_0) + \lambda + kTN(1 + \ln f(\theta)) = 0. \tag{4.43}$$

Introducem notaţia

$$M(\theta) = n \int d\Omega' f(\theta') U(\theta_0) \tag{4.44}$$

şi expresia (4.43) devine

$$NM(\theta) + kTN \ln f(\theta) + kTN + \lambda = 0 \tag{4.45}$$

sau

$$f(\theta) = \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT} - \frac{\lambda}{NkT} + 1 \right]. \tag{4.46}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Multiplicatorul lui Lagrange, λ, se elimină cu condiţia

$$\int f(\theta)\, d\Omega = 1.$$

Astfel

$$\int \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right] \exp\left[1 - \frac{\lambda}{NkT}\right] d\Omega = 1 \tag{4.47}$$

sau

$$\exp\left[1 - \frac{\lambda}{NkT}\right] = \frac{1}{\int \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right] d\Omega}. \tag{4.48}$$

În final, putem scrie

$$f(\theta) = \frac{\exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right]}{\int \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right] d\Omega} = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right], \tag{4.49}$$

unde

$$Z \equiv \int \exp\left[-\frac{M(\theta)}{kT}\right] d\Omega. \tag{4.50}$$

Se observă că $f(\theta)$ are forma unei distribuţii Boltzmann. Într-adevăr, revăzând expresiile (4.44) şi (4.38),

$$M(\theta) = \frac{N}{V} \int d^3 r R(r) \int d\Omega' f(\theta') \mathcal{V}(r, \theta_0) \tag{4.51}$$

reprezintă energia medie de interacţie a unei molecule — ce face unghiul θ cu directorul — cu toate celelalte molecule, indiferent de distanţa r până la ele şi de orientările lor θ' faţă de acelaşi director.

Dacă $f(\theta)$ are *forma* unei distribuţii Boltzmann, ea nu este o distribuţie Boltzmann în adevăratul sens al cuvântului, întrucât energia medie de interacţie $M(\theta)$ depinde ea însăşi de distribuţia $f(\theta)$. În fapt, expresia (4.49) reprezintă o *ecuaţie* pentru $f(\theta)$ şi trebuie să încercăm o rezolvare self-consistentă a ei.

Potenţialul mediu de interacţie $U(\theta_0)$ nu poate fi cunoscut exact. Vom ţine cont numai de faptul că interacţia trebuie să fie pară în θ_0, şi mai trebuie să fie minimă pentru $\theta_0 = 0$. Într-adevăr, acest lucru provine din faptul că energia de dispersie *van der Waals* este minimă atunci când moleculele sunt paralele (adică este proporţională cu $-\cos^2\theta_0$, semnul minus indicând interacţia atractivă), iar energia sterică de repulsie este maximă când moleculele sunt la 90^0 (adică este proporţională cu $\sin^2\theta_0$). Dar, cum $\sin^2\theta_0 = 1 - \cos^2\theta_0$, ambele interacţii conduc, până la o constantă, la un minim proporţional cu $-\cos^2\theta_0$. Avantajul unei distribuţii de tip Boltzmann constă în aceea că adăugarea la energie a unei constante conduce la apariţia aceluiaşi factor atât la numitorul cât şi la numărătorul relaţiei (4.49), simplificându-se.

Este comod, atunci, să-l dezvoltăm în serie pe $U(\theta_0)$ până în ordinul al doilea în $\cos^2\theta_0$

$$U(\theta_0) = -uP_2(\cos\theta_0), \tag{4.52}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $P_2(\cos\theta_0)$ este polinomul Legendre de ordinul al doilea. Trebuie să subliniem faptul că u, un parametru pozitiv, nu are dimensiunile unei energii, ci ale unei energii multiplicate cu un volum, după cum se vede din relaţia (4.38). Mărimea u va reprezenta aproximativ adâncimea gropii de potenţial înmulţită cu *co-volumul*, adică volumul unei zone ce înconjură una dintre molecule şi înăuntrul căreia, din cauza impenetrabilităţii moleculare, nu poate fi găsit centrul unei a doua molecule. Atunci

$$M(\theta) = -nu\int d\Omega' f(\theta') P_2(\cos\theta_0) = -nu\int_0^{\pi} f(\theta')\left[\int_0^{2\pi} P_2(\cos\theta_0)\, d\phi'\right]\sin\theta' d\theta'$$

$$= -nuP_2(\cos\theta)\, 2\pi\int_0^{\pi} f(\theta') P_2(\cos\theta')\sin\theta' d\theta' = -nuSP_2(\cos\theta), \qquad (4.53)$$

unde, prin definiţie,

$$S = 2\pi\int_0^{\pi} f(\theta') P_2(\cos\theta')\sin\theta' d\theta' \qquad (4.54)$$

este parametrul scalar de ordine. În expresia (4.53) s-a folosit relaţia cunoscută din studiul funcţiilor sferice

$$\int_0^{2\pi} P_2(\cos\theta_0)\, d\phi' = 2\pi P_2(\cos\theta) P_2(\cos\theta') + \frac{1}{3}\int_0^{2\pi} P_{21}(\cos\theta) P_{21}(\cos\theta')\cos(\phi-\phi')\, d\phi'$$

$$+\frac{1}{12}\int_0^{2\pi} P_{22}(\cos\theta) P_{22}(\cos\theta')\cos 2(\phi-\phi')\, d\phi', \qquad (4.55)$$

P_{21} şi P_{22} fiind polinoamele Legendre asociate. Ultimii doi termeni se anulează din cauza lui $\cos(\phi-\phi')$ şi $\cos 2(\phi-\phi')$. Putem rescrie expresia lui $f(\theta)$ sub forma mai simplă

$$f(\theta) = \frac{1}{Z}\exp\left[n\ u\ S\ P_2(\cos\theta)/kT\right]. \qquad (4.56)$$

Introducând notaţia $\varepsilon = \frac{nu}{kT}$, un parametru energetic adimensional, se obţine

$$Z = \int \exp\left[\varepsilon S P_2(\cos\theta)\right] d\Omega \quad \text{şi} \quad f(\theta) = \frac{1}{Z}\exp\left[\varepsilon S P_2(\cos\theta)\right]. \qquad (4.57)$$

Să revenim la expresia energiei totale de interacţie (4.39)

$$\mathcal{E} = \frac{Nn}{2}\int d\Omega' f(\theta')\int d\Omega f(\theta) U(\theta_0) = \frac{N}{2}\int f(\theta) M(\theta)\, d\Omega. \qquad (4.58)$$

Atunci

$$\mathcal{E} = -\frac{N}{2}\int f(\theta)\, nuSP_2(\cos\theta)\, d\Omega = -\frac{NnuS}{2}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(\theta) P_2(\cos\theta)\, d\Omega$$

$$= -\frac{NnuS^2}{2} = -\frac{NkT\varepsilon}{2}S^2. \qquad (4.59)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu noile formulări recalculăm entropia

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= -Nk \int f(\theta) \ln (f(\theta))\, d\Omega = -Nk \int f(\theta) \left[\varepsilon S P_2(\cos\theta) - \ln Z\right] d\Omega \\ &= -Nk\varepsilon S \int f(\theta)\, P_2(\cos\theta)\, d\Omega + Nk \ln Z = -Nk\varepsilon S^2 + Nk \ln Z. \end{aligned} \tag{4.60}$$

Energia liberă va fi

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - T\mathcal{S} = -\frac{1}{2} NkT\varepsilon S^2 + NkT\varepsilon S^2 - NkT \ln Z \tag{4.61}$$

sau

$$\mathcal{F} = -NkT \ln Z + \frac{1}{2} NkT\varepsilon S^2. \tag{4.62}$$

Relaţia (4.62) este o dovadă suplimentară a faptului că expresia lui $f(\theta)$ nu este o distribuţie Boltzmann în sensul strict al cuvântului. În cazul în care $f(\theta)$ ar fi reprezentat o distribuţie Boltzmann ar fi trebuit să obţinem relaţia binecunoscută $\mathcal{F} = -NkT \ln Z$. Între primul şi al doilea termen al expresiei (4.62) se pate stabili o legătură. Astfel, să-l derivăm pe Z în raport cu ε

$$\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon} = \int S P_2(\cos\theta) \exp\left[\varepsilon S P_2(\cos\theta)\right] d\Omega = SZ \int f(\theta)\, P_2(\cos\theta)\, d\Omega = S^2 Z \tag{4.63}$$

sau

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \ln Z = S^2. \tag{4.64}$$

Până la o constantă, $\ln Z = \varepsilon S^2$, deci

$$\mathcal{F} = -NkT\varepsilon S^2 + NkT \frac{\varepsilon S^2}{2} + \text{constantă} = -\frac{1}{2} NkT\varepsilon S^2 + \text{constantă}. \tag{4.65}$$

Intr-adevăr, distribuţia de echilibru $f(\theta)$ şi parametrul de ordine S astfel obţinuţi realizează un minim pentru energia liberă $\mathcal{F}$ la o valoare $S \neq 0$.

Dacă definim

$$F = \frac{\mathcal{F}}{V\, kT} \tag{4.66}$$

ca fiind densitatea de energie liberă (în unităţi kT), avem relaţiile

$$F = -n \ln Z + \frac{1}{2} n\varepsilon S^2 = -\frac{1}{2} n\varepsilon S^2 = -\frac{1}{2} n \ln Z, \tag{4.67}$$

unde $n = \frac{N}{V}$ este densitatea numerică a moleculelor, după cum s-a mai spus.

Fie $m = \varepsilon S$. Atunci

$$f(\theta) = \frac{\exp\left(m P_2(\cos\theta)\right)}{\int \exp\left(m P_2(\cos\theta)\right) d\Omega}. \tag{4.68}$$

Valoarea lui S va fi

$$S = \frac{\int P_2(\cos\theta) \exp\left(m P_2(\cos\theta)\right) d\Omega}{\int \exp\left(m P_2(\cos\theta)\right) d\Omega} = \chi(m), \tag{4.69}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $\chi(m)$ este o funcţie numai de parametrul m şi care se poate calcula. Într-adevăr, introducând $\cos\theta \equiv x$,

$$S = \chi(m) = \frac{\int_{-1}^{1} P_2(x)\, e^{mP_2(x)} dx}{\int_{-1}^{1} e^{mP_2(x)} dx} = \frac{\frac{e^m}{m} - \frac{e^{-\frac{m}{2}}(1+m)\sqrt{\frac{\pi}{6}}\,\mathrm{erf}\,i\left(\sqrt{\frac{3m}{2}}\right)}{m^{3/2}}}{\frac{e^{-\frac{m}{2}}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}\,\mathrm{erf}\,i\left(\sqrt{\frac{3m}{2}}\right)}{\sqrt{m}}}$$

$$= \frac{1}{2}\left(-1 - \frac{1}{m} + \frac{e^{3m/2}\sqrt{\frac{6}{\pi}}}{\sqrt{m}\,\mathrm{erf}\,i\left(\sqrt{\frac{3m}{2}}\right)}\right), \tag{4.70}$$

unde

$$\begin{aligned}
\mathrm{erf}\,i(z) &= \mathrm{erf}(iz)/i, \\
\mathrm{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt, \\
\mathrm{erf}(z) &= \frac{2z}{\sqrt{\pi}} - \frac{2z^3}{3\sqrt{\pi}} + \frac{z^5}{5\sqrt{\pi}} - \frac{z^7}{21\sqrt{\pi}} + \frac{z^9}{108\sqrt{\pi}} + \mathcal{O}\left(z^{11}\right), \\
\mathrm{erf}\,i(z) &= \frac{2z}{\sqrt{\pi}} + \frac{2z^3}{3\sqrt{\pi}} + \frac{z^5}{5\sqrt{\pi}} + \frac{z^7}{21\sqrt{\pi}} + \frac{z^9}{108\sqrt{\pi}} + \mathcal{O}\left(z^{11}\right).
\end{aligned} \tag{4.71}$$

Cum $S = \frac{m}{\varepsilon}$, avem atunci relaţia

$$\chi(m) = \frac{m}{\varepsilon}. \tag{4.72}$$

Dacă se reprezintă grafic curba $\chi(m)$ şi dreapta $\frac{m}{\varepsilon}$ se obţine situaţia din Fig.4.18.

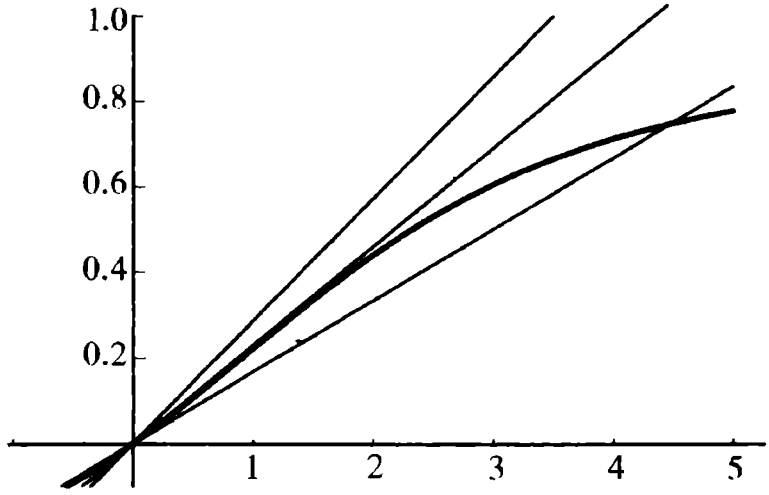


Fig.4.18 Rezolvarea grafică a ecuaţiei (4.72).

Panta dreptei este proporţională cu temperatura. La temperatură ridicată există numai o singură soluţie, $S = 0$. La temperaturi mai joase mai apar alte două

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluţii, aceea cu valoarea cea mai mare pentru S conducând la un minim pentru F, după cum se vede uşor din relaţia (4.67). O valoare diferită de zero a lui S apare pentru prima dată la temperatura T_k atunci când dreapta şi curba sunt tangente. Această temperatură va fi tocmai temperatura de tranziţie. Valoarea $S(T_k)$ este tot timpul aceeaşi, $0,324$, iar entropia tranziţiei este fixată. Condiţia de tangenţă se realizează la valoarea $\varepsilon = 4,487$ unde $m_k = 1,45$, obţinându-se pentru $S(T_k)$ valoarea de mai sus. Deşi parametrul ε este fixat pentru toate substanţele, temperatura de tranziţie nu este fixată întrucât ea depinde atât de ε cât şi de u, expresia energiei de interacţie — o caracteristică a fiecărei substanţe în parte.

În realitate $S(T_k)$ variază de la compus la compus, între $0,3$ şi $0,45$. Deşi concordanţa cu experienţa, în detaliu, nu este excelentă, prezicerea unei comportări cvasi-universale pentru această tranziţie este corectă; toate materialele studiate prezintă o tranziţie slabă de ordinul I, cu o variaţie mare a lui S în apropierea acestei tranziţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.6 Câmpul directorului în cristale lichide nematice. Teoria elastica

După cum s-a mai discutat, într-un cristal lichid nematic de volum foarte mare, orientarea directorului este arbitrară. În acest caz se poate vorbi de un monodomeniu în care directorul $\mathbf{n}$ este constant. Ridicarea acestei degenerări se poate face în două moduri, fie printr-o interacţie cu suprafeţele, fie prin acţiunea unui câmp electric sau magnetic.

Dacă într-un capilar plan condiţiile pe cele două suprafeţe sunt astfel încât fiecare din ele tinde să inducă directorului o altă orientare, va apărea o curbură a liniilor de director, adică a curbelor tangente în orice punct la director. Tot la o curbură a directorului se ajunge şi dacă se aplică probei un câmp extern ce intră în competiţie cu orientarea impusă de suprafeţe. Aceste modificări ale lui $\mathbf{n}$ au loc pe distanţe macroscopice (de ordinul a câţiva micrometri) şi se pot observa uşor prin metode optice. Pe de altă parte, variaţiile spaţiale ale parametrului de ordine S se atenuează rapid, pe parcursul a câteva dimensiuni moleculare. Se poate spune că într-un nematic slab distorsionat, adică atunci când variaţiile spaţiale ale lui $\mathbf{n}$ sunt mici la scară moleculară, nematicul poate fi imaginat ca fiind încă local uniaxial, cu un unic parametru de ordine $S(T)$ dar cu o orientare variabilă a direcţiei lui $\mathbf{n} \equiv \mathbf{n}(\mathbf{r})$. Din punct de vedere teoretic, curbura lui $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ poate fi descrisă în termenii unei teorii a continuului, analogul clasic al teoriei elastice într-un solid. În cadrul acesteia din urmă, materialul suferă deformări omogene, apărând forţe de revenire care se opun modificării distanţelor dintre punctele vecine din material. Într-un cristal lichid nematic unde *nu există forţe permanente care să se opună modificărilor distanţelor dintre puncte*, ne vom referi la cupluri de revenire care se opun *curbării* liniilor de director.

Frank, presupunând o lege de tip Hooke, consideră că aceste cupluri sunt proporţionale cu deformările curburii, definite într-un mod convenabil, atunci când acestea sunt suficient de mici. În mod echivalent, putem presupune că densitatea de energie liberă este o funcţie pătratică în deformările câmpului de director, în care apar nişte coeficienţi ce depind de material, analogi modulelor de elasticitate în fizica solidului.

A priori, nu este evident cum trebuie definite deformările curburii. Într-o teorie a continuului, variaţia orientării lui $\mathbf{n}$ va fi dată de variaţiile în raport cu trei direcţii reciproc ortogonale (x, y, z sau x_1, x_2, x_3) ale celor trei componente n_x, n_y, n_z care pot fi notate şi n_1, n_2, n_3. O definiţie posibilă ar considera tensorul deformărilor descris de derivatele de ordinul întâi $\partial n_i/\partial x_j$. Deoarece funcţiile pătratice în $\partial n_i/\partial x_j$ conduc la acelaşi ordin de mărime ca funcţiile liniare în $\partial^2 n_i/\partial x_j \partial x_k$, acest ultim tensor trebuie şi el luat în considerare. În cazul în care putem face abstracţie de influenţa suprafeţelor, cel de al doilea tensor nu modifică expresia finală a densităţii de energie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.6.1 Densitatea de energie elastică a unui cristal lichid nematic în termenii tensorului $n_{i,j}=\partial n_i/\partial x_j$

În cele ce urmează vom folosi notaţiile şi convenţiile din teoria elastică a solidelor, şi anume, $\partial n_i/\partial x_j = n_{i,j}$, $\partial^2 n_i/\partial x_j \partial x_k = n_{i,jk}$, precum şi sumarea după indicii care se repetă (indicii muţi).

Dacă directorul $\mathbf{n}$ este independent de poziţie, nematicul este nedistorsionat iar densitatea de energie elastică se consideră minimă. Fie această valoare f_0. Considerând acum $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, nematicul este distorsionat iar energia sa liberă devine f. În acest caz derivatele spaţiale de ordinul întâi ale lui $\mathbf{n}$ sunt diferite de zero şi presupunem că ele sunt suficient de mari pentru a descrie starea distorsionată. Atunci,

$$f = f(n_{i,j}). \tag{4.73}$$

Dacă derivatele de ordinul întâi ale lui $\mathbf{n}$ sunt mărimi mici, este posibil să-l dezvoltăm pe f în serie de puteri ale lui $n_{i,j}$. Vom obţine

$$f = f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \geq f_0 \tag{4.74}$$

unde, prin definiţie, tensorii L_{ij} şi $K_{ijkl} = _{klij}$ *sunt*

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}}\right)_0 \quad \text{şi} \quad K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}}\right)_0, \tag{4.75}$$

indicele $_0$ indicând faptul că derivatele sunt calculate în raport cu starea nedistorsionată. Deoarece mediul este local uniaxial — rotaţiile de-a lungul lui $\mathbf{n}$ nu modifică energia — putem descompune tensorii fenomenologici după elementele de simetrie ale mediului, adică $\mathbf{n}$, simbolul *Kronecker*, δ_{ij}, şi tensorul complet antisimetric, ϵ_{ijk}. În plus, datorită faptului ca $\mathbf{n}$ şi $-\mathbf{n}$ sunt echivalenţi, fiecare termen din (4.74) trebuie să fie par în $\mathbf{n}$.

Să considerăm tensorul L_{ij}. El se poate descompune în modul următor

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{ijk}, \tag{4.76}$$

dar L_1 şi L_2 trebuie să fie zero întrucât mediul nu este polar ($\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$). Singurul termen liniar în derivatele de ordinul întâi se poate scrie

$$L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L(\mathbf{n} \cdot \mathrm{rot}\mathbf{n}), \tag{4.77}$$

renunţând la indicele $_3$ în L. Acest coeficient trebuie să fie tot un pseudoscalar ca şi $\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}$ deoarece energia este un scalar adevărat. El este diferit de zero numai în cazul cristalelor lichide colesterice, deoarece ele prezintă o deformare spontană chiar în starea de energie minimă.

În ceea ce priveşte tensorul $K_{ijkl} = K_{klij}$ se poate scrie

$$\begin{aligned} K_{ijkl} \;=\; & K_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} K_2 (n_i n_j \delta_{kl} + n_k n_l \delta_{ij}) + K_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} K_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) \\ & + K_5 n_j n_l \delta_{ik} + K_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + K_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + K_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \end{aligned} \tag{4.78}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În principu, K_{ijkl} este caracterizat de *opt* numere. Totuşi, ţinând cont că $n_i n_i = 1$, se deduce că K_i $(i = 1, 2, ..., 4)$ nu contribuie la f.

De exemplu,

$$K_1 n_i n_j n_k n_l n_{i,j} n_{k,l} = K_1 n_i n_{i,j} n_j n_{k,l} n_l = K_1 \left(n_i n_{i,j}\right) n_j \left(n_k n_{k,l}\right) n_l.$$

Cum $\frac{\partial}{\partial x_j}\left(n_i n_i\right) = 2 n_i n_{i,j} = 0$ termenul de mai sus se anulează. Singurii termeni diferiţi de zero rămân

$$\begin{aligned} K_5 n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} &= K_5 \left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2, \qquad K_6 \delta_{ij}\delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = K_6 \left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2, \\ K_7 \delta_{ik}\delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} &= K_7 n_{k,j} n_{k,j}, \qquad K_8 \delta_{il}\delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = K_8 n_{l,j} n_{j,l}. \end{aligned} \tag{4.79}$$

iar contribuţia pătratică în derivatele de ordinul întâi este

$$\frac{1}{2}\left[K_5 \left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 + K_6 \left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2 + K_7 n_{k,j} n_{k,j} + K_8 n_{l,j} n_{j,l}\right] \tag{4.80}$$

Deoarece

$$n_{k,j} n_{k,j} = n_{k,j} n_{j,k} + \left(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 + \left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2, \tag{4.81}$$

şi

$$n_{k,j} n_{j,k} = \left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2 - \mathrm{div}\left(\mathbf{n}\mathrm{div}\mathbf{n} + \mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right), \tag{4.82}$$

relaţia (4.80) se poate rescrie sub forma

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\left(K_6 + K_7 + K_8\right)\left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2} K_7 \left(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(K_5 + K_7\right)\left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 \\ &- \left(K_7 + K_8\right)\mathrm{div}\left(\mathbf{n}\cdot\mathrm{div}\mathbf{n} + \mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right). \end{aligned} \tag{4.83}$$

De obicei, se folosesc notaţiile

$$K_6 + K_7 + K_8 = K_{11}, \qquad K_7 = K_{22}, \qquad K_5 + K_7 = K_{33}, \qquad K_8 = K_{24}$$

şi expresia (4.83) ia forma

$$\begin{aligned} f_{Frank} &= \frac{1}{2} K_{11} \left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2} K_{33} \left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 \\ &\quad - \left(K_{22} + K_{24}\right)\mathrm{div}\left(\mathbf{n}\mathrm{div}\mathbf{n} + \mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right). \end{aligned} \tag{4.84}$$

S-a obţinut astfel expresia propusă de Frank în 1958 pentru densitatea de energie elastică a unui cristal lichid deformat. K_{11}, K_{22}, K_{33} şi $(K_{22} + K_{24})$ se numesc constantele elastice de *splay, twist, bend* şi *saddle-bend.* Însă, ultimul termen dă numai o contribuţie de suprafaţă, în concordanţă cu teorema lui Gauss. Densitatea de energie elastică ce caracterizează volumul nematicului depinde numai de *trei* constante elastice. Acestea sunt mărimi pozitive. Dimensiunea lor este de *energie/lungime.* Dacă vom considera drept reprezentativă energia de $0,1eV$ (energia de interacţie moleculară) iar distanţa tipică 10Å, ne-am aştepta ca $K_{11} \approx \frac{0,1eV}{10\text{Å}} \approx 10^{-12}N$. Ca ordin de mărime, aceasta este în concordanţă cu valorile experimentale de $10^{-12} - 10^{-11}N$. Se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

observă, de asemenea, că $K_{22} < K_{11}$ şi $K_{22} < K_{33}$. Adesea, $K_{11} \approx K_{33}$. Din relaţiile (4.77) şi (4.84) obţinem

$$f = f_0 - L\,(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\mathrm{div}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}\,(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}\,(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n})^2 - (K_{22}+K_{24})\,\mathrm{div}\,(\mathbf{n}\mathrm{div}\mathbf{n} + \mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n})\,. \tag{4.85}$$

În cazul în care div$\mathbf{n}$ =0 şi $\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n} = 0$, (4.85) va avea valoarea minimă dacă

$$\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n} = L/K_{22},$$

care ne spune că dacă $L \neq 0$, starea de energie minimă nu este cea nedistorsionată. După cum s-a mai spus, acest lucru se întâmplă în cazul cristalelor colesterice.

Un alt mod de a obţine expresia (4.74) care ar părea, la prima vedere, mai riguroasă, este următorul. Fie o variaţie virtuală de forma $n'_{i,j} = n_{i,j} + dn_{i,j}$. Densitatea de energie elastică devine $f\,(n_{i,j}) \to f\,(n'_{i,j}) = f\,(n_{i,j}) + df$, unde df este proporţional cu $dn_{i,j}$ şi, desigur, este un scalar. Atunci, se poate scrie

$$df = \sigma_{ij}dn_{i,j} \tag{4.86}$$

unde σ_{ij} este echivalentul tensorului eforturilor elastice din studiul solidelor. Într-o teorie liniară se poate dezvolta σ_{ij} într-o serie de puteri după coordonatele ce caracterizează starea, în cazul de faţă, $n_{i,j}$. Atunci,

$$\sigma_{ij} = \sigma^0_{ij} + \beta_{ijkl}n_{k,l}, \tag{4.87}$$

unde tensorii σ^0_{ij} şi β_{ijkl} nu mai depind de derivatele spaţiale ale directorului. Introducând pe (4.87) în (4.86) se obţine

$$df = \sigma^0_{ij}dn_{i,j} + \beta_{ijkl}n_{k,l}dn_{i,j}. \tag{4.88}$$

Expresia (4.88) ne arată că

$$\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} = \sigma^0_{ij} + \beta_{ijkl}n_{k,l}, \quad \text{deci} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}}\right)_0 = \sigma^0_{ij},$$

$$\text{şi} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j}\partial n_{k,l}} = \beta_{ijkl} = \frac{\partial^2 f}{\partial n_{k,l}\partial n_{i,j}} = \beta_{klij}. \tag{4.89}$$

Din (4.89) se observă că $\beta_{ijkl} = \beta_{klij}$, adică exact proprietăţile de simetrie ale tensorului notat cu K. Este clar că (4.89) există deoarece f este un potenţial termodinamic. Cu relaţia (4.89) se poate integra relaţia (4.88) între starea de referinţă (cu $n_{i,j} = 0$) şi starea pe care o avem în vedere, obţinând

$$f\,(n_{i,j}) = f_0 + \sigma^0_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}\beta_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l},$$

relaţie care coincide cu (4.74) dacă admitem că $\sigma^0_{ij} = L_{ij}$ şi $\beta_{ijkl} = K_{ijkl}$. De observat că într-un limbaj termodinamic relaţiile (4.89) reprezintă relaţiile lui Maxwell.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.6.2 Contribuţia electrică la densitatea de energie elastică

Să considerăm cristalul lichid nematic într-un câmp electric extern de intensitate **E**. În acest caz densitatea de energie va depinde şi de componentele E_i ale câmpului aplicat, considerând desigur că avem de-a face cu un câmp electric static (sau lent variabil), iar cristalul lichid este un bun dielectric, neglijând adică orice disipare de energie în probă. Mărimea $f(n_{i,j}, E_i)$ se poate dezvolta în serie după coordonatele ce caracterizează starea termodinamică şi care, acum, sunt $n_{i,j}$ şi E_i,

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k. \tag{4.90}$$

Cel de al treilea termen din (4.90) reprezintă energia într-un dielectric. Descompunându - l pe ε_{ij} după regula generală,

$$\varepsilon_{ij} = an_in_j + b\delta_{ij}, \tag{4.91}$$

unde a şi b sunt constante ce trebuie determinate, se observă uşor că

$$\varepsilon_{ii} = a + 3b \quad \text{iar} \quad n_in_j\varepsilon_{ij} = a + b. \tag{4.92}$$

Mărimea ε_{ii} (cu sumare) este urma lui ε_{ij}. Într-un sistem de referinţă local în care **n** este de-a lungul axei z $(n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1)$ ε_{ij} ia forma diagonală

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_\perp & & \\ & \varepsilon_\perp & \\ & & \varepsilon_\parallel \end{pmatrix}, \tag{4.93}$$

deoarece cristalul lichid nematic este uniaxial. Atât în expresia anterioară cât şi în cele ce vor urma, $\perp$ şi $\parallel$ se referă la **n**. Se observă că $\varepsilon_{ii} = 2\varepsilon_\perp + \varepsilon_\parallel$ iar $n_in_j\varepsilon_{ij} = \varepsilon_\parallel$. În consecinţă, din (4.92) vom obţine

$$a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp = \varepsilon_a \quad \text{şi} \quad b = \varepsilon_\perp.$$

Mărimea ε_a este anizotropia dielectrică. Deci, (4.91) devine

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_a n_in_j + \varepsilon_\perp\delta_{ij} \tag{4.94}$$

iar energia dielectrică este

$$\frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_{ij}E_iE_j = \frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_a(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2 + \frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_\perp E^2. \tag{4.95}$$

Făcând abstracţie de termenul $\frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_\perp E^2$ care nu depinde de **n**, relaţia (4.95) ne arată că densitatea de energie f este minimă atunci când $(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})$ este maxim, adică atunci când **n** este de-a lungul lui **E** (dacă $\varepsilon_a > 0$). Dacă $\varepsilon_a < 0$ este preferată orientarea perpendiculară. Se mai observă că această interacţie este proporţională cu ε_a şi cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pătratul câmpului electric, deci nu depinde de sensul câmpului ci numai de direcţia sa.

Să rescriem ultimul termen din (4.90) sub forma $-P_k E_k$, unde

$$P_k = e_{ijk} n_{i,j} \tag{4.96}$$

joacă rolul unei polarizări induse de deformaţii ale liniilor de director. Relaţia (4.96) reprezintă echivalentul polarizării electrice într-un material piezoelectric. Totuşi, un cristal lichid nematic care este orientat de-a lungul unei anumite direcţii are simetrie de inversie, adică nu poate fi feroelectric. Dacă moleculele au un moment permanet de dipol, numărul de molecule cu momentul de dipol orientat într-un sens sau în cel opus este acelaşi.

Aşa cum a arătat Meyer în 1969, în ipoteza că moleculele de nematic au moment permanet de dipol, simetria de inversie poate fi ruptă dacă se impune directorului o deformare de splay sau de bend. Acest fapt poate fi înţeles mai uşor dacă considerăm că moleculele au o formă asimetrică (de exemplu, de "banană" sau de "cui") iar interacţiile sterice sunt predominante. În absenţa deformării, moleculele se aranjează astfel încât volumul ocupat să fie minim. În această configuraţie, momentul de dipol rezultant pe unitatea de volum este zero. În Fig.4.19 se vede că, în prezenţa unei deformări de splay sau de bend, volumul ocupat de molecule este minim dacă numărul de molecule cu dipolul orientat într-o direcţie este diferit de cel al moleculelor cu dipolul orientat în direcţia opusă. În acest caz deformarea va induce o polarizare electrică.

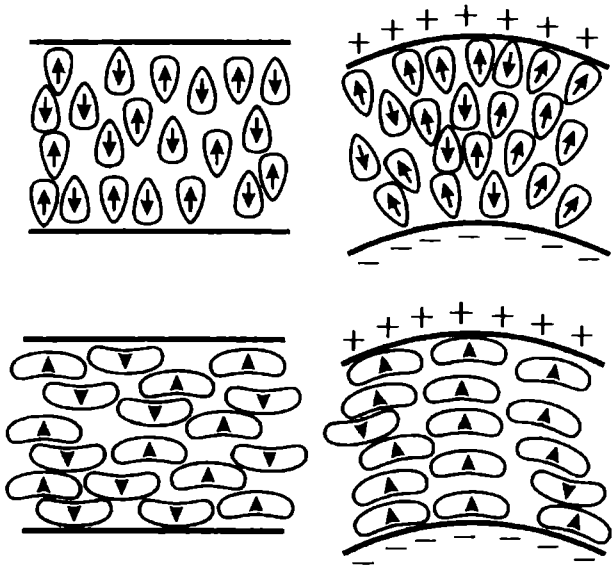


Fig.4.19 Mecanismul polarizării flexoelectrice.

Polarizarea P_k se numeşte polarizare *flexoelectrică* deoarece este generată de o deformare orientaţională a nematicului. Mărimile e_{ijk} sunt componentele *tensorului flexoelectric*. Descompunându-l după procedura obişnuită, se obţine

$$e_{ijk} = e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{jk} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}, \tag{4.97}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde s-a ţinut seama că e_{ijk} trebuie să fie impar în $\mathbf{n}$. Fiindcă $n_i n_{i,j} = 0$, substituind pe (4.97) în (4.96) obţinem

$$P_k = e_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + e_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j}. \tag{4.98}$$

Ţinând cont că

$$\begin{aligned} n_j \delta_{ik} n_{i,j} &= n_j n_{k,j} = -\left(\mathbf{n} \times \mathrm{rot}\mathbf{n}\right)_k, \\ n_k \delta_{ij} n_{i,j} &= n_k n_{i,i} = n_k \mathrm{div}\mathbf{n}, \end{aligned}$$

expresia (4.98) se poate scrie într-o formă covariantă

$$\mathbf{P} = e_4 \mathbf{n} \mathrm{div}\mathbf{n} - e_3 \mathbf{n} \times \mathrm{rot}\mathbf{n}.$$

Tradiţional, coeficienţii fenomenologici e_4 şi e_3 se notează $e_4 = 4\pi\varepsilon_0 e_{11}$ şi $e_3 = 4\pi\varepsilon_0 e_{33}$. În consecinţă,

$$\mathbf{P}/(4\pi\varepsilon_0) = e_{11} \mathbf{n} \mathrm{div}\mathbf{n} - e_{33} \mathbf{n} \times \mathrm{rot}\mathbf{n}. \tag{4.99}$$

Cele două constante fenomenologice sunt asociate deformărilor de splay, respectiv de bend. Constanta $4\pi\varepsilon_0$ este introdusă pentru ca mărimile e_{11} şi e_{33} să aibă dimensiunea unui potenţial electric, măsurat în volţi.

Se poate scrie polarizarea electrică sub forma

$$\mathbf{P}/(4\pi\varepsilon_0) = \frac{e_{11} - e_{33}}{2} \left[\mathbf{n} \mathrm{div}\mathbf{n} + \mathbf{n} \times \mathrm{rot}\mathbf{n}\right] + \frac{e_{11} + e_{33}}{2} \left[\mathbf{n} \mathrm{div}\mathbf{n} - \mathbf{n} \times \mathrm{rot}\mathbf{n}\right] = \left[\mathbf{P}_p + \mathbf{P}_q\right] / (4\pi\varepsilon_0). \tag{4.100}$$

Primul termen reprezintă contribuţia dipolară iar cel de al doilea termen contribuţia cuadrupolară.

IV.6.3 Densitatea de energie elastică exprimată în funcţie de parametrul tensorial de ordine Q_{ij}

Atât timp cât parametrul scalar de ordine S este independent de poziţie, este normal să discutăm densitatea de energie elastică în funcţie de variaţiile lui $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — $n_{i,j}$. În cazul în care atât S cât şi $\mathbf{n}$ sunt dependenţi de poziţie, cea mai comodă caracterizare a stării de cristal lichid nematic se face cu ajutorul parametrului tensorial de ordine Q_{ij}; în acest caz, acesta este dependent de poziţie, $Q_{ij}(\mathbf{r})$. Considerând cazul acesta mai general, putem extinde rezultatele obţinute anterior, rezultate care acum se vor regăsi ca nişte cazuri particulare.

Să presupunem ca starea deformată a unui cristal lichid nematic este descrisă de $Q_{ij,k} = \partial Q_{ij}/\partial x_k$ şi $Q_{ij,kl} = \partial^2 Q_{ij}/\partial x_k \partial x_l$, adică de derivatele spaţiale de primul şi al doilea ordin ale parametrului tensorial de ordine. Considerăm că sistemul se află şi în prezenţa unui câmp electric. În ipoteza în care câmpul electric ar fi independent de poziţie, densitatea de energie a cristalului lichid va fi

$$f = f\left(Q_{ij}, Q_{ij,k} Q_{ij,kl}, E_i\right).$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dezvoltând pe f în serie după $Q_{ij,k}$, $Q_{ij,k}$, şi E_i până în ordinul al doilea în jurul stării nedistorsionate, se obţine

$$\begin{aligned} f &= f(Q_{ij}) + \mathcal{L}_{ijk}Q_{ij,k} + \mathcal{N}_{ijkl}Q_{ij,kl} - p_iE_i \\ &+\frac{1}{2}\mathcal{K}_{ijklmn}Q_{ij,k}Q_{lm,n} + \frac{1}{2}\mathcal{M}_{ijklmnop}Q_{ij,kl}Q_{mn,op} \\ &+\mathcal{R}_{ijklmno}Q_{ij,k}Q_{lm,no} - \frac{\varepsilon_0}{2}\varepsilon_{ij}E_iE_j \\ &-\mathcal{E}_{ijkm}Q_{ij,k}E_m - \chi_{ijklm}Q_{ij,kl}E_m, \end{aligned} \tag{4.101}$$

unde tensorii $\mathcal{L}$, $\mathcal{N}$, $\mathbf{p}$, $\mathcal{K}$, $\mathcal{M}$, $\mathcal{R}$, ε , $\mathcal{E}$ şi χ trebuie descompuşi în termenii elementelor de simetrie ale fazei considerate (adică, parametrul tensorial de ordine şi tensorul unitate de componente δ_{ij}). Observând că prin intermediul lui Q_{ij} şi δ_{ij} putem construi numai tensori ce au un număr par de indici, rezultă că $\mathcal{L}$ =0, $\mathbf{p} = 0$, $\mathcal{R} = 0$, $\chi = 0$.

$\mathcal{L} = 0$ ne spune că starea nedeformată are energia cea mai joasă. $\mathbf{p} = 0$ înseamnă că nematicul este un material nepolar. În fine, $\chi = 0$ ne arată că nu ne aşteptăm la o polarizare electrică — analogă polarizării flexoelectrice — legată de derivatele de ordinul al doilea ale lui Q . Analizând ceilalţi coeficienţi tensoriali, lucru pe care nu-l vom face *în extenso* deoarece calculele sunt complicate, se poate spune că se regăsesc termenii obţinuţi anterior la care se adaugă o polarizare electrică suplimentară legată de variaţia lui S cu poziţia, şi anume

$$\mathbf{P}_o/(4\pi\varepsilon_0) = r_{11}(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\nabla}S)\,\mathbf{n} + r_{33}\nabla S$$

unde r_1 şi r_2 sunt coeficienţi de aceeaşi natură şi ordin de mărime cu cei flexoelectrici.

În acest ordin de aproximaţie contribuţia câmpului electric static la densitatea de energie este

$$\begin{aligned} f_e &= -(\mathbf{P}+\mathbf{P}_o)\cdot\mathbf{E} \\ &= -4\pi\varepsilon_0\left[e_{11}\mathbf{n}\cdot\mathrm{div}\mathbf{n} - \mathbf{e}_{33}\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n} + r_{11}(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\nabla}S)\,\mathbf{n} + r_{33}\nabla S\right]\cdot\mathbf{E} \end{aligned} \tag{4.103}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.7 Ancorarea cristalelor lichide nematice

Comportarea macroscopică a cristalelor lichide nematice depinde puternic de condiţiile pe care frontierele sistemului le impun orientării directorului **n**. În mod particular, o aliniere uniformă a directorului la suprafaţă reprezintă o condiţie necesară pentru a putea măsura precis şi reproductibil proprietăţile cristalului lichid, precum şi pentru a construi dispozitive electro-optice cu cristale lichide cu un grad de contrast mare. Din acest motiv, studiului proprietăţilor de orientare la interfeţe i s-a acordat o mare atenţie. De asemenea, multe teorii au încercat să explice proprietăţile de suprafaţă în termenii interacţiilor dintre molecule. În plus, s-a imaginat o mare vari etate de tratamente fizico-chimice ale suprafeţelor pentru a induce o aliniere uniformă a directorului.

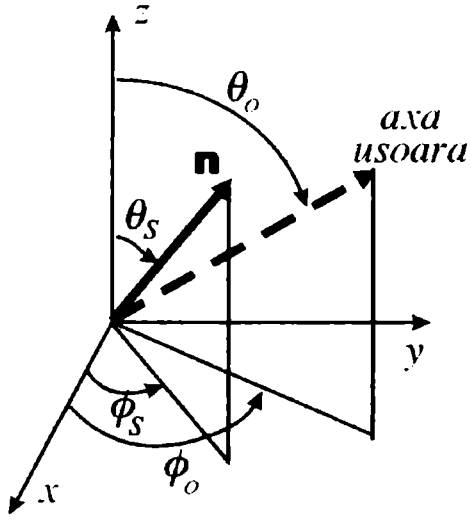


Fig.4.20 Orientarea directorului la interfaţă.

Orientarea directorului la interfaţa dintre un cristal lichid nematic ($z > 0$) şi un alt mediu ($z < 0$) este caracterizată de două unghiuri: unghiul polar la suprafaţă, θ_S, şi unghiul azimutal la suprafaţă, ϕ_S, ca în Fig.4.20. La echilibru şi în absenţa câmpurilor externe, energia liberă ce caracterizează interacţia cu suprafaţa — energia liberă superficială — este minimă dacă directorul este aliniat pe o direcţie — numită şi *axă uşoară* — caracterizată de două unghiuri θ_0 şi ϕ_0. În funcţie de natura interfeţei se pot obţine câteva tipuri de orientări ale axei uşoare: a) dacă substratul este un mediu izotrop, nu va exista nici o direcţie preferată în planul suprafeţei şi astfel axa uşoară este caracterizată de un unghi polar θ_0 bine definit, dar unghiul azimutal poate fi oarecare; b) dacă substratul este un mediu anizotrop (cristal solid, substrat izotrop frecat pe o anumită direcţie, strat de polimer polimerizat preferenţial în lumină ultravioletă polarizată, etc.), axele uşoare se caracterizează prin unghiuri polare şi azimutale bine definite. În funcţie de valoarea unghiului polar al axei uşoare, orientarea directorului se numeşte *homeotropă* ($\theta_0 = 0$); *înclinată* (*tiltată*) $\left(0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}\right)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi *planară* $\left(\theta_0 = \frac{\pi}{2}\right)$. Dacă, în plus, şi unghiul azimutal ϕ_0 are o valoare bine definită, alinierea directorului este *omogenă*.

IV.7.1 Unghiurile axei uşoare şi energia de ancorare

Un alt parametru important ce caracterizează ancorarea la suprafaţă este *lungimea de extrapolare*, L_{ex}.Pentru a defini acest parametru să considerăm geometria din Fig.4.21. Un strat de cristal lichid nematic se află între două plăci paralele distanţate prin d şi care induc o aliniere planară omogenă a directorului $\left(\theta_0 = \frac{\pi}{2}\right)$ dar cu unghiurile azimutale uşoare diferite la cele două interfeţe $z = 0$ şi $z = d$, şi anume: $\phi(0) = \phi_{10}$ şi $\phi(d) = \phi_{20}$; $\phi_{20} > \phi_{10}$. În aceste condiţii apare de-a curmezişul stratului o distorsiune de twist (răsucire) a câmpului directorului, care se poate scrie $\mathbf{n} \equiv (\cos\phi(z), \sin\phi(z), 0)$.

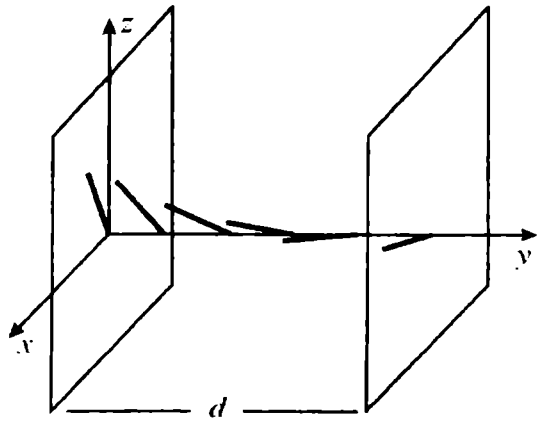


Fig.4.21 Distorsiune de twist impusă de orientările axelor uşoare pe cele două suprafeţe.

Excesul de energie liberă totală pe unitatea de suprafaţă este

$$f_{ex} = \int_0^d \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{d\phi}{dz}\right)^2 dz + w_a (\phi_1 - \phi_{10})^2 + w_a (\phi_2 - \phi_{20})^2, \qquad (4.113)$$

unde K_{22} este constanta elastică de twist a cristalului lichid nematic, w_a este coeficientul de ancorare azimutal al celor două plăci — presupuse identice — ϕ_1 şi ϕ_2 fiind unghiurile azimutale ale directorului pe suprafeţele $z = 0$, respectiv $z = d$. Primul termen din membrul drept al relaţiei (4.113) corespunde excesului de energie liberă elastică datorit twist-ului directorului în volum, în timp ce ceilalţi termeni corespund energiilor de ancorare. S-a presupus că abaterile directorului de la direcţiile axelor uşoare la cele două intefeţe sunt mici, $\phi_1 \approx \phi_{10}$ şi $\phi_2 \approx \phi_{20}$. La echilibru, găsim funcţia $\phi(z)$ care minimizează pe f_{ex}. Un calcul variaţional standard ne conduce la ecuaţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Euler — Lagrange pentru $\phi(z)$, cu condiţiile pe frontieră corespunzătoare pentru ϕ_1 şi ϕ_2 (vom reveni mai pe larg asupra metodei variaţionale în capitolul următor)

$$\frac{d}{dz}\left(K_{22}\frac{d\phi}{dz}\right) = 0, \tag{4.114}$$

$$K_{22}\frac{d\phi}{dz}\bigg|_{z=0} = 2w_a(\phi_1 - \phi_{10}), \tag{4.115}$$

$$-K_{22}\frac{d\phi}{dz}\bigg|_{z=d} = 2w_a(\phi_2 - \phi_{20}). \tag{4.116}$$

Membrul stâng din (4.114) reprezintă cuplul elastic pe unitatea de volum din interiorul cristalului lichid, în timp ce în (4.115) şi (4.116) sunt cuplurile elastice pe unitatea de arie exercitate asupra directorului pe cele două suprafeţe. Adică, (4.114) ne indică faptul că la echilibru cuplul elastic din volum este nul, în timp ce pe suprafeţe cele două cupluri elastice sunt balansate de către cuplurile de ancorare (membrii drepţi din (4.115) şi (4.116)). Soluţia ecuaţiei (4.114) este

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{d} \approx \frac{\phi_{20} - \phi_{10}}{d}, \tag{4.117}$$

şi corespunde unei torsiuni uniforme a câmpului directorului în volumul cristalului lichid nematic. Substituind (4.117) în (4.115) se obţine unghiul la suprafaţă

$$\phi_1 \approx \phi_{10} + L_{ex}\frac{\phi_{20} - \phi_{10}}{d}, \tag{4.118}$$

unde s-a introdus lungimea de extrapolare

$$L_{ex} = \frac{K_{22}}{2w_a}. \tag{4.119}$$

În Fig.4.22 linia întreruptă arată dependenţa teoretică a unghiului azimutal $\phi(z)$ lângă interfaţa $z = 0$ când $\phi_{10} = 0$, împreună cu definiţia geometrică a lui L_{ex}. În mod similar se poate defini o lungime de extrapolare şi pentru ancorarea planară, dacă în cristalul lichid există o distorsiune de splay sau de bend. În aceste cazuri coeficientul azimutal al energiei de ancorare se înlocuieşte cu cel polar, w_p, iar constanta elastică K_{22} cu K_{33} pentru o distorsiune de bend sau cu K_{11} pentru o distorsiune splay. Lungimea de extrapolare este acea mărime geometrică ce ne indică măsura în care unghiul de suprafaţă ϕ_S variază faţă de unghiul direcţiei uşoare ϕ_0. O lungime de extrapolare mare înseamnă o abatere mare, deci o ancorare slabă şi vice versa. Se pot distinge două cazuri:

a) *Ancorarea tare:* lungimea de extrapolare este foarte mică, de ordinul dimensiunii moleculare a (≈ 10Å). Acest lucru apare când energia de interacţie orientaţională dintre moleculele de cristal lichid şi substrat este comparabilă cu energia de interacţie dintre moleculele de cristal lichid. În acest caz, în limita continuului ($a/d << 1$) se poate neglija abaterea unghiului directorului la suprafaţă, iar în locul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

relaţiilor (4.115) şi (4.116) se pot folosi condiţiile pe frontieră $\phi_1 = \phi_{10}$, respectiv $\phi_2 = \phi_{20}$.

b) *Ancorarea slabă:* dacă $L_{ex} >> a$, L_{ex} devine comparabilă cu lungimea caracteristică ξ a distorsiunii directorului în volum şi, astfel, orientarea directorului la suprafaţă poate fi mult diferită de aceea a axei uşoare. În multe cazuri, $\xi \sim 1\mu m$ şi ancorarea se poate considera slabă dacă $L_{ex} > 0,1\mu m$. În cazul unui cristal lichid nematic folosit în mod curent — pentil-cianobifenil ($5CB$) — energia de ancorare $w_a < 5 \cdot 10^{-5} \frac{J}{m^2}$.

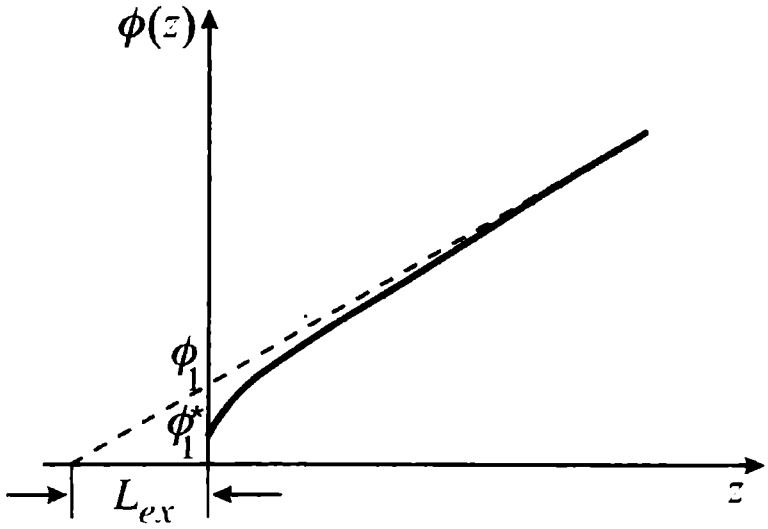


Fig.4.22 Lungimea de extrapolare.

Ideea Rapini – Papoular se poate extinde şi în cazul în care apare şi un cuplaj între unghiul azimutal şi cel polar, adică în locul relaţiilor de definiţie (4.108) şi (4.109) se scrie

$$\begin{aligned} \tau_p &= -2w_p(\theta_S - \theta_0) - 2w_{ap}(\phi_S - \phi_0), \\ \tau_a &= -2w_{ap}(\theta_S - \theta_0) - 2w_a(\phi_S - \phi_0). \end{aligned} \tag{4.120}$$

Prin definiţie, mărimile w_p, w_a şi w_{ap} sunt

$$\begin{aligned} w_p &= \frac{1}{2}\frac{\partial^2 w}{\partial \theta_S^2}\bigg|_{\theta_S=\theta_0,\phi_S=\phi_0}, \\ w_a &= \frac{1}{2}\frac{\partial^2 w}{\partial \phi_S^2}\bigg|_{\theta_S=\theta_0,\phi_S=\phi_0}, \\ w_{ap} &= \frac{1}{2}\frac{\partial^2 w}{\partial \theta_S \partial \phi_S}\bigg|_{\theta_S=\theta_0,\phi_S=\phi_0}. \end{aligned} \tag{4.121}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.7.2. Utilizarea calculului variaţional în determinarea orientării directorului într-un cristal lichid nematic

După cum s-a discutat până în prezent, energia elastică totală a unui cristal lichid nematic de volum V mărginit de suprafaţa S este

$$\mathcal{F} = \int_V f(n_i, n_{i,j})\, dV + \oint_S f_S dS, \tag{4.122}$$

unde f este densitatea de energie elastică Frank, iar f_S ia în considerare interacţia dintre nematic şi substrat.

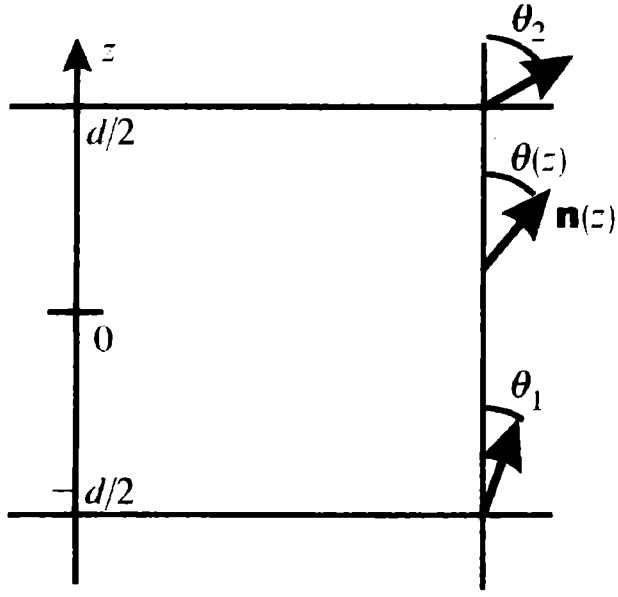


Fig.4.23 Schema unei celule cu cristal lichid nematic.

Pentru a soluţiona problemele reale într-o teorie a continuului se pleacă de la principiul potrivit căruia starea de echilibru a câmpului directorului $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ este realizată de acea configuraţie a directorului care minimizează energia elastică totală a sistemului. Deci, funcţia $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ realizată în fapt este aceea care conduce la un minim pentru $\mathcal{F}$ din (4.122).

Pentru a mai simplifica calculele, să analizăm cazul orientării planare, unde $\mathbf{n}$ poate fi caracterizat prin unghiul θ pe care îl face cu o direcţie fixă z, normală pe suprafeţele de frontieră. θ este unghiul de tilt. Considerăm că problema prezintă o simetrie de translaţie de-a lungul axelor x sau y şi atunci $\mathbf{n}$ va depinde numai de coordonata z. În acest caz, relaţia (4.122) se transformă în

$$F = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f\left(\theta, \dot{\theta}\right) dz + f_{S1}(\theta_1) + f_{S2}(\theta_2), \tag{4.123}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde F este energia elastică totală pe unitatea de arie, $\dot{\theta}=\frac{d\theta}{dz}$, $\theta_1=\theta\left(-\frac{d}{2}\right)$, $\theta_2=\theta\left(\frac{d}{2}\right)$, presupunând în plus că energia elastică ce provine din interacţia nematic-substrat depinde numai de orientarea directorului pe suprafeţe. În Fig.4.23 este prezentată, schematic, celula cu cristal lichid nematic.

Relaţia (4.123) spune că valoarea numerică a energiei libere totale pe unitatea de arie depinde numai de funcţia $\theta(z)$; cu alte cuvinte *un număr*, reprezentându-l pe F, depinde de *funcţia* $\theta(z)$ (unghiul de tilt). Aşadar F este o *funcţională* de $\theta(z)$. În cele ce urmează vom aplica unor câteva cazuri de interes practic procedura clasică folosită în calculul variaţional.

IV.7.2.1 Ancorarea tare

În situaţia în care f_S este foarte mare ($f_S \to \infty$), directorul la suprafaţă $\mathbf{n}_S$ este fixat de interacţia nematic - substrat şi este independent de deformarea din volum. Valoarea fixă a unghiului de tilt pe suprafeţe este indicată prin θ_1, respectiv θ_2.

Dorim să determinăm funcţia $\widetilde{\theta}(z)$, de clasă C^1, ce minimizează energia elastică totală pe unitatea de suprafaţă,

$$F[\theta(z)]=\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f\left(\theta,\dot{\theta}\right)dz, \tag{4.124}$$

şi satisface condiţiilor pe frontieră

$$\begin{aligned}\tilde{\theta}_1 &= \theta_1,\\ \tilde{\theta}_2 &= \theta_2.\end{aligned} \tag{4.125}$$

Desigur că pentru orice funcţie $\theta(z)$ vecină cu $\tilde{\theta}(z)$, există relaţia evidentă

$$F[\theta(z)] > F[\tilde{\theta}(z)]. \tag{4.126}$$

Să parametrizăm funcţia generală $\theta(z)\in C^1$ sub forma

$$\theta(z)=\tilde{\theta}(z)+\alpha\omega(z) \tag{4.127}$$

unde $\omega(z)\in C^1$ este o funcţie *arbitrară*, iar α un parametru mic ajustabil. Atunci

$$\begin{aligned}F[\theta(z)] &= F\left[\tilde{\theta}(z)+\alpha\omega(z)\right]\\ &= \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f\left[\tilde{\theta}(z)+\alpha\omega(z),\dot{\tilde{\theta}}(z)+\alpha\dot{\omega}(z)\right]dz.\end{aligned} \tag{4.128}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Expresia de mai sus ne spune că F, considerat acum ca o funcţie obişnuită de α trebuie să aibă, prin ipoteză, un minim atunci când $\alpha = 0$. În consecinţă,

$$\left\{ \frac{d}{d\alpha} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f\left[\tilde{\theta}(z) + \alpha\omega(z), \dot{\tilde{\theta}}(z) + \alpha\dot{\omega}(z)\right] dz \right\}_{\alpha=0} = 0, \tag{4.129}$$

de unde deducem că

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left[\left(\partial f/\partial\tilde{\theta}\right)\omega + \left(\partial f/\partial\dot{\tilde{\theta}}\right)\dot{\omega} \right] dz = 0. \tag{4.130}$$

Relaţia (4.130) spune că $\tilde{\theta}$ minimizează pe F dacă variaţia sa de ordinul întâi $\delta F = \alpha\left(\partial F/\partial\alpha\right)_{\alpha=0}$ se anulează pentru orice $\omega(z) \in C^1$. Ţinând cont că

$$\left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right)\dot{\omega} = \frac{d}{dz}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right)\omega\right] - \left[\frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right]\omega,$$

(4.130) se poate rescrie sub forma

$$\delta F = \alpha\left\{ \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left(\frac{\partial f}{\partial\tilde{\theta}} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right)\omega dz + \left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right)_{\frac{d}{2}}\omega\left(\frac{d}{2}\right) - \left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\tilde{\theta}}}\right)_{-\frac{d}{2}}\omega\left(-\frac{d}{2}\right)\right\} = 0. \tag{4.131}$$

În cazul considerat, orice funcţie de probă $\theta(z)$ trebuie să satisfacă condiţiile pe frontieră (4.125), vezi Fig.4.24. Deci, $\omega(d/2) = \omega(-d/2) = 0$ şi, în consecinţă

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left(\frac{\partial f}{\partial\theta} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}\right)\omega dz = 0, \tag{4.132}$$

unde s-a renunţat la tildă. Expresia (4.132) trebuie să fie verificată pentru orice $\omega(z) \in C^1$ şi, deci, $\theta(z)$ este soluţia ecuaţiei diferenţiale

$$\frac{\partial f}{\partial\theta} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}} = 0 \tag{4.133}$$

şi satisface condiţiile pe frontieră (4.125). Relaţia (4.133) reprezintă cunoscuta ecuaţie *Euler - Lagrange*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

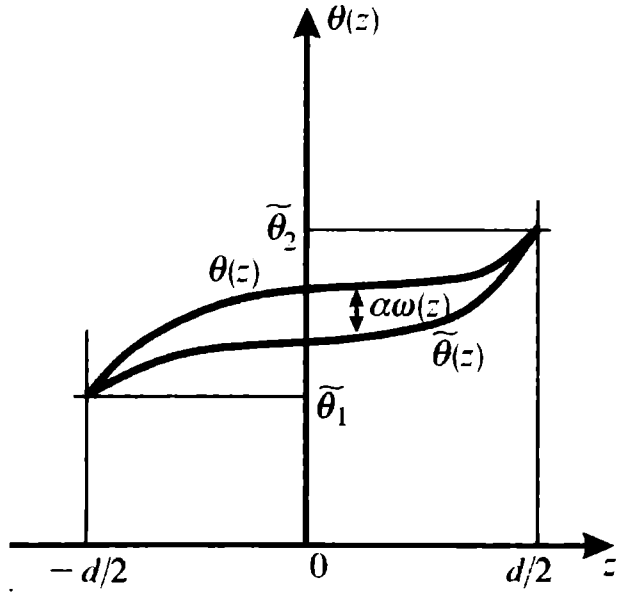


Fig.4.24 Condiţiile pe frontieră pentru ancorarea tare.

Din relaţia (4.133) se observă că, atunci când $f\left(\theta,\dot{\theta}\right)$ nu depinde explicit de θ, mărimea

$$m=\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}} \tag{4.134}$$

este constantă oriunde în interiorul nematicului. Mai mult, dacă f *nu depinde explicit de* z, şi mărimea

$$P=\dot{\theta}\left(\partial f/\partial\dot{\theta}\right)-f \tag{4.135}$$

este independentă de z, cum se poate verifica imediat:

$$\begin{aligned}\dot{P} &= \ddot{\theta}\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}+\dot{\theta}\frac{d}{dz}\left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}\right)-\frac{\partial f}{\partial z}\\ &= \ddot{\theta}\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}+\dot{\theta}\frac{d}{dz}\left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}\right)-\frac{\partial f}{\partial\theta}\dot{\theta}-\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}\ddot{\theta}\\ &= \dot{\theta}\left\{\frac{d}{dz}\left(\frac{\partial f}{\partial\dot{\theta}}\right)-\frac{\partial f}{\partial\theta}\right\},\end{aligned}$$

şi este identic zero din cauza lui (4.133). În practică, expresiile (4.134) şi (4.135) se dovedesc a fi foarte utile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

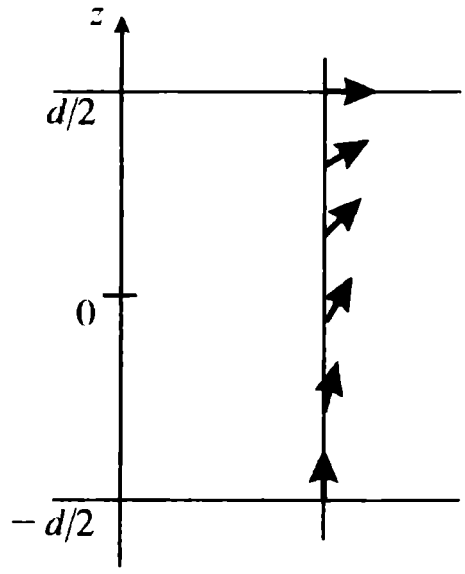


Fig.4.25 Schema unei celule cu orientare hibridă.

Ca exemplu, să determinăm profilul directorului într-o celulă hibridă, adică într-o celulă de cristal lichid nematic în care tratamentul special aplicat suprafeţelor conduce la o ancorare tare homeotropă la $z = \frac{-d}{2}$ şi o ancorare tare planară la $z = +\frac{d}{2}$, ca în Fig.4.25. Plecând de la expresia (4.85) se obţine

$$f = \frac{1}{2}K_{11}\left(\mathrm{div}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(\mathbf{n}\cdot\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\mathbf{n}\times\mathrm{rot}\mathbf{n}\right)^2, \tag{4.136}$$

relaţie în care s-a ţinut seama de faptul că materialul nu este colesteric ($L = 0$). În cazul unidimensional pe care îl considerăm atunci când $\mathbf{n} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$,

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}\left(K_{11}\sin^2\theta + K_{33}\cos^2\theta\right)\dot{\theta}^2 \\ &\quad + \frac{1}{2}\left(K_{22}\sin^2\theta + K_{33}\cos^2\theta\right)\dot{\phi}\sin^2\theta. \end{aligned} \tag{4.137}$$

Dacă $\mathbf{n}$ este tot timpul în planul x–z, atunci $\phi = 0$ şi (4.137) se scrie

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}\left(K_{11}\sin^2\theta + K_{33}\cos^2\theta\right)\dot{\theta}^2 + \text{constantă} \\ &= \frac{1}{2}K_{33}\left(1 - h\sin^2\theta\right)\dot{\theta}^2 + \text{constantă}. \end{aligned} \tag{4.138}$$

Mărimea $h = 1-(K_{11}/K_{33})$ se numeşte *anizotropia elastică relativă*, iar $K_{33}\left(1 - h\sin^2\theta\right) \equiv K\left(\theta\right)$ este *constanta elastică efectivă*.

Trebuie deci să găsim minimul funcţionalei

$$F\left(\theta\right) = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \frac{1}{2}K\left(\theta\right)\dot{\theta}^2 dz, \tag{4.139}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu condiţiile pe frontieră

$$\begin{aligned} \theta_1 &= 0 \\ \theta_2 &= \pi/2. \end{aligned} \tag{4.140}$$

În acest caz ecuaţia Euler – Lagrange este

$$K(\theta)\ddot{\theta} + \frac{1}{2}\frac{dK(\theta)}{d\theta}\dot{\theta}^2 = 0. \tag{4.141}$$

Din relaţia (4.139) se observă că f nu depinde explicit de z; există atunci mărimea constantă

$$P = \dot{\theta}\left(\partial f/\partial\dot{\theta}\right) - f = \frac{1}{2}K(\theta)\dot{\theta}^2.$$

În locul ecuaţiei diferenţiale (4.141) putem rezolva ecuaţia algebrică echivalentă

$$K(\theta)\dot{\theta}^2 = C^2, \tag{4.142}$$

unde C^2 $(= P)$ este o constantă de integrare ce se determină din condiţiile pe frontieră (4.140).

Fie

$$I(\alpha, \beta) = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{K(\theta)}d\theta.$$

Atunci, din (4.142), rezultă că

$$C = \sqrt{K(\theta)}\dot{\theta}$$

şi

$$\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} Cdz = d \cdot C = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \sqrt{K(\theta)}\dot{\theta}dz = \int_{0}^{\pi/2} \sqrt{K(\theta)}d\theta. \tag{4.143}$$

De aici deducem egalitatea

$$C = \frac{1}{d}I\left(0, \frac{\pi}{2}\right). \tag{4.144}$$

Asemănător, integrând pe (4.142) de la $-\frac{d}{2}$ până la z obţinem

$$\left(z + \frac{d}{2}\right)C = \int_{0}^{\theta(z)} \sqrt{K(\theta)}d\theta = I(0, \theta(z)) \tag{4.145}$$

sau

$$\frac{z}{d} + \frac{1}{2} = \frac{I(0, \theta(z))}{I\left(0, \frac{\pi}{2}\right)}. \tag{4.146}$$

În aşa numita aproximaţie uniconstantă, adică $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, constanta elastică efectivă $K(\theta) = K$ nu depinde de θ şi

$$C = \frac{\pi}{2d}\sqrt{K} \tag{4.147}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar

$$\theta(z) = \left(\frac{\pi}{2d}\right)\left(z + \frac{d}{2}\right). \tag{4.148}$$

În Fig.4.26 este reprezentat $\theta(z)$ pentru trei cazuri: $K_{11} > K_{33}$, $K_{11} = K_{33}$ şi $K_{11} < K_{33}$.

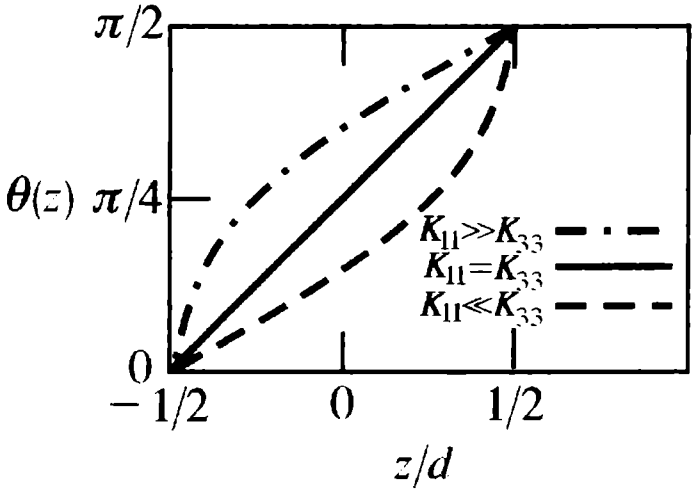


Fig.4.26 Funcţia $\theta(z)$ pentru o celulă hibridă cu ancorare tare.

IV.7.2.2 Ancorarea neglijabilă

În acest caz, în (4.123) $f_{S1} = f_{S2} = 0$. În consecinţă, θ_1 şi θ_2 nu mai sunt impuse de interacţia dintre nematic şi substrat, considerată acum neglijabilă. Relaţia (4.131) este valabilă în continuare, dar $\omega\left(\pm\frac{d}{2}\right)$ sunt arbitrare. Rezultă că funcţia care minimizează funcţionala trebuie să fie o soluţie a ecuaţiei Euler -- Lagrange (4.133) şi să satisfacă condiţiile pe frontieră

$$\left\{\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}\right\}_{z=\pm\frac{d}{2}} = 0, \tag{4.149}$$

care înlocuiesc condiţiile (4.125). Condiţiile (4.149) mai poartă numele de condiţii pe frontieră *naturale*. În acest caz, expresia (4.142) rămâne în continuare valabilă dar relaţiile (4.149) devin

$$\left[K(\theta)\dot{\theta}\right]_{\pm\frac{d}{2}} = 0. \tag{4.150}$$

Din (4.142) şi (4.149) deducem că

$$\dot{\theta} = 0, \quad z \in \left[-\frac{d}{2}, \frac{d}{2}\right]. \tag{4.151}$$

Cu alte cuvinte, proba nu este distorsionată, însă valoarea θ (= constantă) este nedeterminată. La acest rezultat trebuia să ne aşteptăm întrucât de mai multe ori am

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atras atenţia că în absenţa suprafeţelor şi a câmpurilor externe, orientarea directorului într-un cristal lichid nematic este arbitrară. Dacă, însă, pe una din suprafeţe ancorarea este tare iar pe cealaltă rămâne neglijabilă, relaţia (4.151) este în continuare valabilă, numai că acum unghiul θ =constant este bine determinat de suprafaţa cu ancorarea tare.

IV.7.2.3 Ancorarea slabă

În acest caz energia elastică totală pe unitatea de suprafaţă este exprimată tot prin relaţia (4.123) în care acum f_{S1} şi f_{S2} sunt comparabile cu $\int f\left(\theta, \dot{\theta}\right) dz$. Drept consecinţă unghiurile de tilt realizate efectiv pe suprafaţă, θ_1 şi θ_2 vor depinde de deformarea din volum $\theta(z)$. Pentru a găsi noile condiţii pe frontieră trebuie să ne întoarcem la parametrizarea introdusă în (4.127), urmărind în acelaşi timp şi Fig.4.27.

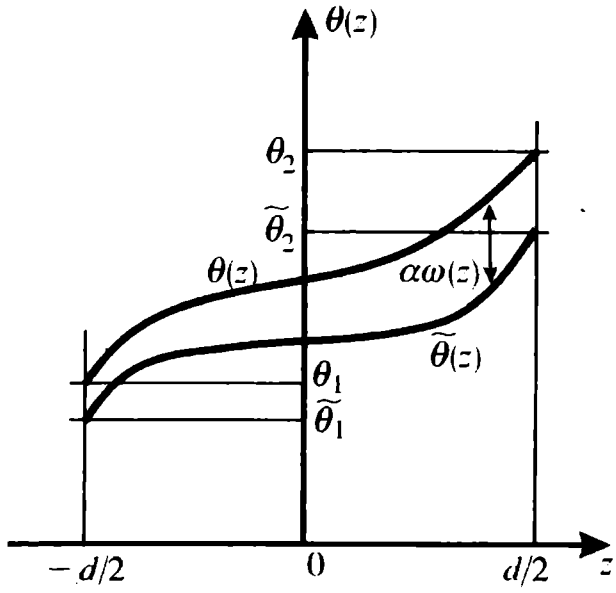


Fig.4.27 Condiţiile pe frontieră pentru ancorarea slabă.

Pentru o funcţie de probă $\theta(z)$, contribuţia suprafeţei este

$$f_{S1}(\theta_1) = f_{S1}\left[\tilde{\theta}_1 + \alpha\omega\left(-\frac{d}{2}\right)\right]. \tag{4.152}$$

În consecinţă, pentru f_{S1} este valabilă relaţia

$$\frac{df_{S1}(\theta_1)}{d\alpha} = \omega\left(-\frac{d}{2}\right)\frac{df_{S1}}{d\theta_1}, \tag{4.153}$$

fiind adevărate şi relaţiile analoge pentru $f_{S2}(\theta_2)$ şi $df_{S2}(\theta_2)/d\alpha$. Rezultă deci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta F = \alpha\{\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}\right)\omega dz + \left[\left(\partial f/\partial\dot{\theta}\right)_{\frac{d}{2}} + df_{S2}/d\theta_2\right]\omega(d/2)$$
$$+ \left[-\left(\partial f/\partial\dot{\theta}\right)_{-\frac{d}{2}} + df_{S1}/d\theta_1\right]\omega(-d/2)\}_{\alpha=0} \tag{4.154}$$

mărime care trebuie să fie zero pentru *orice* $\omega(z) \in C^1$, în particular şi pentru acele funcţii care se anulează pe frontiere. Rezultă că $\theta(z)$ este tot soluţia ecuaţiei Euler – Lagrange (4.133), dar trebuie să satisfacă condiţiile pe frontiere

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}\right)_{-\frac{d}{2}} + \left(\frac{df_{S1}}{d\theta_1}\right) = 0, \qquad z = -\frac{d}{2},$$
$$\left(\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}\right)_{\frac{d}{2}} + \left(\frac{df_{S2}}{d\theta_2}\right) = 0, \qquad z = \frac{d}{2}, \tag{4.155}$$

care sunt caracteristice unei energii de ancorare finite. Desigur, dacă pe una dintre suprafeţe ancorarea este tare, condiţia corespunzătoare din (4.155) va fi înlocuită cu una din condiţiile din (4.125).

Expresiei (4.154) i se poate da o interpretare fizică mai intuitivă. Să observăm că $\alpha\omega(z) = \theta(z) - \tilde{\theta}(z) = \delta\theta(z)$ poate fi considerată ca o rotaţie virtuală a directorului. Putem rescrie atunci expresia (4.154) astfel

$$\delta F = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \tau\delta\theta dz - \tau_2\delta\theta_2 + \tau_1\delta\theta_1. \tag{4.156}$$

Aici, τ are semnificaţia densităţii de volum a cuplului de rotaţie în timp ce τ_1 şi τ_2 sunt densităţile de suprafaţă ale cuplului. Deci, τ este definit prin

$$\tau = -\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{d}{dz}\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}, \tag{4.157}$$

scriindu-se, formal, $\tau = -\delta F/\delta\theta$. $\delta/\delta\theta$ se numeşte derivata variaţională. Ecuaţia Euler – Lagrange ne arată că la echilibru (adică pentru $\theta(z) = \tilde{\theta}(z)$) densitatea de volum a cuplului este zero: $\tau = 0$. În acelaşi mod se pot interpreta condiţiile pe frontieră (4.155), de exemplu

$$\tau_2 = \tau_{S2} + \tau_{b2} = -\left(\frac{df_{S2}}{d\theta_2}\right) - \left(\frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}}\right)_2 = 0. \tag{4.158}$$

Deci, la echilibru, cuplul de revenire datorit energiei de ancorare este balansat de cuplul transmis din volum la suprafaţă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

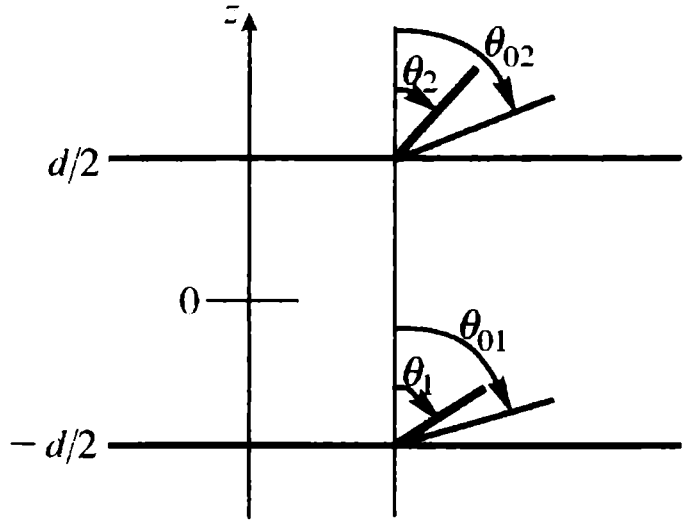


Fig.4.28 Unghiurile directorului pe suprafeţ şi unghiurile axelor uşoare.

Ca exemplu, să considerăm cazul din Fig.4.28 în care energia de ancorare pe cele două suprafeţe are forma propusă de Rapini şi Papoular, adică

$$f_{S1,2} = w_{1,2} \sin^2 (\theta_{1,2} - \theta_{10,20}) . \tag{4.159}$$

w_1 şi w_2 reprezintă tăria ancorării, în timp ce θ_{10} şi θ_{20} caracterizează axele uşoare, adică unghiurile de tilt la suprafaţă pentru care f_{S1} sau f_{S2} sunt minime.

Soluţia ecuaţiei Euler – Lagrange este, din nou, dată de expresia (4.142), şi anume $K(\theta)\dot{\theta}^2 = C^2$. Acum condiţiile pe frontieră (4.155) se vor scrie sub forma

$$\begin{aligned} -K(\theta_1)\dot{\theta}_1 + w_1 \sin 2(\theta_1 - \theta_{10}) &= 0, \\ K(\theta_2)\dot{\theta}_2 + w_2 \sin 2(\theta_2 - \theta_{20}) &= 0. \end{aligned} \tag{4.160}$$

Din (4.142) obţinem

$$C = \frac{1}{d} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sqrt{K(\theta)} d\theta = \frac{1}{d} I(\theta_1, \theta_2) . \tag{4.161}$$

Ţnând cont că $\dot{\theta} = \frac{C}{\sqrt{K(\theta)}}$ obţinem ecuaţiile care determină pe θ_1 şi θ_2

$$\begin{aligned} -\frac{1}{d}\sqrt{K(\theta_1)} I(\theta_1, \theta_2) + w_1 \sin 2(\theta_1 - \theta_{10}) &= 0, \\ \frac{1}{d}\sqrt{K(\theta_2)} I(\theta_1, \theta_2) + w_2 \sin 2(\theta_2 - \theta_{20}) &= 0. \end{aligned} \tag{4.162}$$

În final, cu relaţia

$$\frac{I(\theta_1, \theta(z))}{I(\theta_1, \theta_2)} = \frac{z}{d} + \frac{1}{2} \tag{4.163}$$

îl putem evalua pe $\theta(z)$ în interiorul probei nematice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

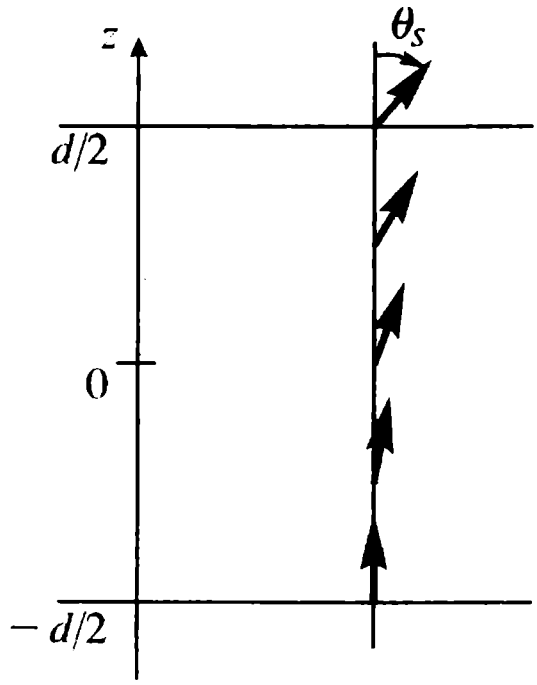


Fig.4.29 Celulă cu ancorare homeotropă tare (jos) şi ancorare planară slabă (sus).

Vom considera acum un caz particular al situaţiei prezentate mai înainte. Presupunem în primul rând că $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ (aproximaţia uniconstantă); în al doilea rând, impunem la $z = -\frac{d}{2}$ o ancorare homeotropă tare, iar la $z = \frac{d}{2}$ o ancorare slabă, planară şi omogenă. Atunci, unghiurile axelor uşoare vor fi $\theta_{10} = 0$ şi $\theta_{20} = \frac{\pi}{2}$. Ancorarea tare corespunde valorii $w_1 = \infty$ iar pentru ancorarea slabă relaţia Rapini – Papoular se va scrie $f_{S2} = w \cos^2 \theta_S$, unde $w = w_2$ şi $\theta_S = \theta\left(\frac{d}{2}\right)$, aşa cum se vede în Fig.4.29. În aceste condiţii densitatea de energie liberă elastică în volum este

$$f = \frac{1}{2} K \dot{\theta}^2 \tag{4.164}$$

şi ecuaţia Euler – Lagrange conduce imediat la egalitatea

$$\ddot{\theta} = 0, \tag{4.165}$$

iar aceasta trebuie rezolvată cu condiţiile pe frontieră

$$\begin{aligned} \theta\left(-\frac{d}{2}\right) &= 0, \\ K\dot{\theta}\left(\frac{d}{2}\right) - w \sin 2\theta_S &= 0. \end{aligned} \tag{4.166}$$

Prima relaţie de mai sus reprezintă rezultatul ancorării homeotrope tari. Funcţia $\theta(z)$ va fi, evident, liniară în z

$$\theta(z) = (\theta_S/d)\, z, \tag{4.167}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fără termen liber datorită primei condiţii din (4.166), iar θ_S rămâne a fi determinat din cea de a doua condiţie (4.166)

$$\frac{L}{d} 2\theta_S = \sin 2\theta_S. \tag{4.168}$$

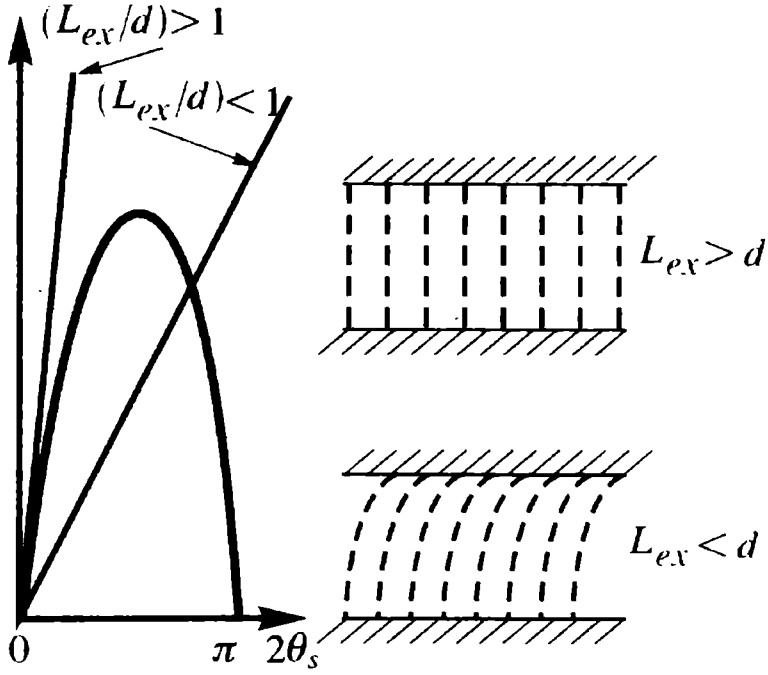


Fig.4.30 Rezolvarea grafică a ecuaţiei (4.168).

În relaţia de mai sus ne-am folosit de definiţia lungimii de extrapolare $L = \frac{K}{2w}$, ca în (4.119). Cum $K \sim 10^{-11} N$ iar $w \sim 10^{-5} \frac{J}{m^2}$, rezultă că $L \sim 1\mu m$. L mic înseamnă ancorare puternică şi vice versa. Ecuaţia (4.168) ne arată că dacă grosimea d a probei este mai mică decât lungimea de extrapolare L ($L/d > 1$), atunci θ_S este zero iar în toată proba va exista orientare homeotropă. În celălalt caz, $L/d < 1$, ecuaţia (4.168) are două soluţii, aşa cum se vede şi în Fig.4.30. Una din ele este soluţia trivială $\theta_S = 0$ ce conduce la o orientare homeotropă în toată proba. Cealaltă, $\theta_S \neq 0$, corespunde unei distorsiuni în probă. Deci, în acest caz, $d > L$, sunt posibile două configuraţii. Cea stabilă este însă aceea care minimizează energia elastică totală. Se impune, deci, să evaluăm şi variaţia de ordinul al doilea a lui F şi să-i studiem semnul. În cazul de faţă

$$F = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \frac{1}{2} K \dot{\theta}^2 dz + w \cos^2 \theta_S. \tag{4.169}$$

Introducând în expresia lui F soluţia (4.167) se obţine

$$F = F(\theta_S) = \left(\frac{K}{2d}\right) \theta_S^2 + w \cos^2 \theta_S. \tag{4.170}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu alte cuvinte, F este o funcţie *obişnuită* de unghiul de tilt al suprafeţei superioare. Minimul lui F se găseşte din condiţia

$$\frac{dF}{d\theta_S} = \frac{K}{d}\theta_S - w \sin 2\theta_S = 0 \tag{4.171}$$

care este identică cu (4.168). Soluţia lui (4.171) corespunde unui minim dacă $\frac{d^2F}{d\theta_S^2} > 0$. Atunci

$$\frac{d^2F}{d\theta_S^2} = 2w\left[\frac{L}{d} - \cos 2\theta_S\right]. \tag{4.172}$$

În consecinţă, la $\theta_S = 0$

$$\left(\frac{d^2F}{d\theta_S^2}\right)_{\theta_S=0} = 2w\left[\frac{L}{d} - 1\right] \lesseqgtr 0 \quad \text{dacă} \quad L \lesseqgtr d. \tag{4.173}$$

Aceaste inegalităţi ne arată că în cazul în care $L > d$, configuraţia stabilă corespunde valorii $\theta_S = 0$, conducând la o orientare stabilă în toată proba. Dimpotrivă, pentru $L < d$, valoarea $\theta_S = 0$ corespunde unui maxim al energiei libere. Orientarea de echilibru va fi aceea care este legată de $\theta_S \neq 0$, adică orientare distorsionată în probă. În cazul în care d are valoarea critică $d_c = L$, va apărea tranziţia de fază de la orientarea homeotropă la cea distorsionată. Pentru d foarte apropiată de $d_c = L$, θ_S este foarte mic şi, în acest caz, energia liberă elastică totală este

$$F = \text{constantă} + w\left(\frac{L}{d} - 1\right)\theta_S^2. \tag{4.174}$$

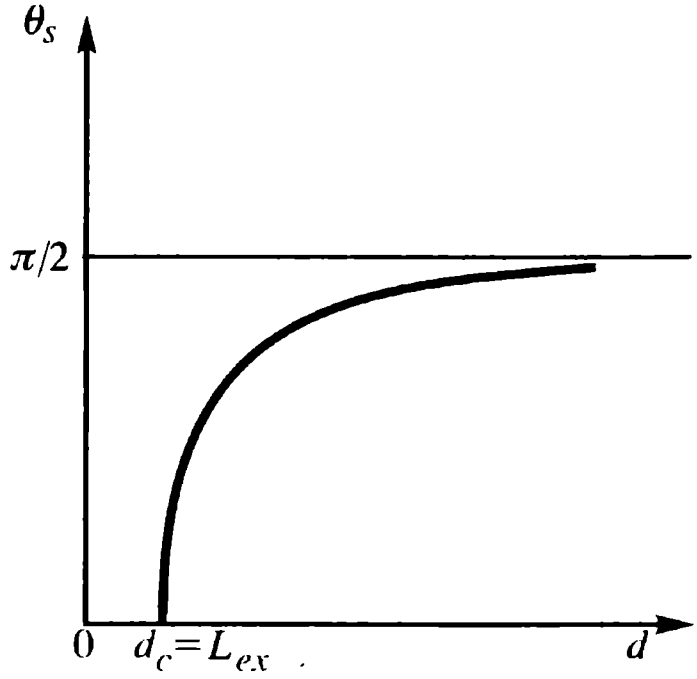


Fig.4.31 Reprezentarea grafică a soluţiei numerice a ecuaţiei (4.168).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprezentând grafic soluţia numerică a ecuaţiei (4.168) obţinem imaginea din Fig.4.31. În reprezentarea grafică se observă că pentru $d \to \infty \quad \theta_S \to \frac{\pi}{2}$; altfel zis, dacă cele două suprafeţe sunt la distanţă mare una faţă de cealaltă ($d >> L$), ancorarea planară pe suprafaţa superioară se comportă ca o ancorare tare deoarece cuplul din partea volumului $-K\dot{\theta} = -(K/d)\theta_S$ este foarte mic şi, deci, cuplul la suprafaţă $\tau_S = -\partial f_S/\partial\theta_S = -w\sin 2\theta_S \approx 0$, acest lucru conducând la $\theta_S \approx \frac{\pi}{2}$. Din Fig.4.31 se constată că problema examinată prezintă un fenomen de prag unde rolul parametrului extern este jucat de grosimea d. În vecinătatea valorii de prag, d_c, să analizăm răspunsul sistemului, adică al lui θ_S. Deoarece la $d = d_c = L$ unghiul $\theta_S << 1$, cosinusul se poate dezvolta în serie, $\cos^2\theta_S = 1 - \theta_S^2 + \frac{1}{3}\theta_S^4 + \mathcal{O}\left(\theta_S^5\right)$ şi

$$F(\theta_S) = \text{constantă} + w\left[\left(\frac{L}{d} - 1\right)\theta_S^2 + \frac{1}{3}\theta_S^4\right]. \tag{4.175}$$

Dar, din condiţia $\frac{dF}{d\theta_S} = 0$ deducem că

$$\theta_S = \sqrt{\frac{3}{2}\left(1 - \frac{L}{d}\right)}. \tag{4.176}$$

Expresia (4.176) ne indică atât faptul că θ_S este continuu în $d = L$ cât şi faptul că θ_S creşte proporţional cu $(d - d_c)^{1/2}$ pentru $d \gtrsim L$. Tranziţia de fază este de ordinul al doilea.

Interesul tehnologic pe care îl prezintă cristalele lichide este legat în cea mai mare măsură de proprietăţile lor optice sau electro-optice. Acestea diferă de cele ale mediilor transparente izotrope tocmai datorită faptului că un cristal lichid nematic este un mediu uniaxial, iar atunci când este distorsionat proprietatea de uniaxialitate devine locală.

Tehnici de măsură standard ne permit să stabilim diferenţa de drum optic între razele ordinară şi extraordinară ale unui fascicul luminos liniar polarizat care străbate o celulă cu cristal lichid nematic sub incidenţă normală. Fasciculul incident intră prin faţa cu ancorarea homeotropă propagându-se pe direcţia z, normală pe planele celulei. Pe cealaltă faţă realizăm o orientare planară şi omogenă. Din motive de simetrie, direcţia lui $\mathbf{n}$ variază de la punct la punct de-a lungul lui z dar rămâne tot timpul în acelaşi plan. Fie acesta planul xz. Câmpul electric incident (la nivelul $z = 0$) face un unghi α cu planul xz. El are, deci, două componente: $E_x = E\cos\alpha$ şi $E_y = \sin\alpha$. Componenta E_y va fi peste tot perpendiculară pe directorul $\mathbf{n}$, indiferent de curbura lui în planul xz. Această componentă se va propaga cu viteza razei ordinare, adică va fi caracterizată de indicele de refracţie ordinar n_o. Componenta E_x îşi modifică orientarea relativă în raport cu directorul, indicele de refracţie relevant fiind $n_{ef}(\theta)$, unde

$$\frac{1}{n_{ef}^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_e^2}. \tag{4.177}$$

În relaţia anterioară, n_e este indicele de refracţie extraordinar. Relaţia (4.177) se poate scrie sub forma

$$n_{ef}^2 = \frac{n_o^2}{1 - R\sin^2\theta}, \tag{4.178}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde

$$R = 1 - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^2. \tag{4.179}$$

Dacă la $z = 0$ fasciculul este liniar polarizat, la $z = d$ el va fi, de regulă, polarizat eliptic. Diferenţa de drum optic dintre componentele o şi e ale câmpului electric este

$$\Delta l = \int_0^d \Delta n\,(\theta)\, dz, \tag{4.180}$$

unde

$$\Delta n\,(\theta) = n_{ef}\,(\theta) - n_o = n_o \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - R\sin^2\theta}} - 1 \right\}. \tag{4.181}$$

În problema de faţă soluţia $\theta\,(z)$ este dată prin relaţia (4.142) care, în aproximaţia uniconstantă, devine

$$\dot{\theta} = \frac{\theta_2 - \theta_1}{d}, \tag{4.182}$$

unde $\theta_1 = \theta\,(0)$ iar $\theta_2 = \theta\,(d)$. Cu ajutorul acestei relaţii şi folosind şi expresia (4.181) putem scrie egalitatea (4.180) sub forma

$$\Delta l = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{1}{\dot{\theta}} \Delta n\,(\theta)\, d\theta = n_o d \left\{ \frac{1}{\theta_2 - \theta_1} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - R}} - 1 \right\}. \tag{4.183}$$

Să considerăm întâi ancorarea tare, când $\theta_1 = 0$ şi $\theta_2 = \frac{\pi}{2}$ pentru orice valoare a lui d. Atunci

$$\Delta l_{tare} = n_o \left\{ \left[\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - R\sin^2\theta}} \right] - 1 \right\}. \tag{4.184}$$

Expresia (4.184) ne arată că $\Delta l_{tare}/n_o d$ nu depinde de grosimea probei. Măsurându-se panta lui Δl_{tare} în funcţie de d se poate determina R — şi deci n_e — dacă se cunoaşte n_o.

Fie acum cazul ancorării slabe planare pe o suprafaţă, dar cu ancorare homeotropică tare pe cealaltă suprafaţă. Soluţia $\theta\,(z)$ este dată de (4.167) şi

$$\Delta l_{slab} = n_o d \left\{ \left[\frac{1}{\theta_S} \int_0^{\theta_S} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - R\sin^2\theta}} \right] - 1 \right\}, \tag{4.185}$$

unde θ_S este soluţia ecuaţiei (4.168). Deoarece θ_S depinde acum de d, Δl_{slab} nu mai este proporţional cu d, reprezentarea Δl_{slab} în funcţie de d nemaifiind o dreaptă; vezi Fig.4.32.. În limita $d \gtrsim L$, $\theta_S << 1$. Întrucât $\theta < \theta_S$ se poate scrie

$$\frac{1}{\sqrt{1 - R\sin^2\theta}} \sim 1 + \frac{1}{2} R\theta^2. \tag{4.186}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În această aproximaţie

$$\Delta l_{slab} = \frac{1}{4} n_0 R (d - L) . \tag{4.187}$$

Desigur, în limita $d \to \infty$ (adică $d >> L$), $\Delta l_{slab} \to \Delta l_{rate}$, deoarece în această limită $\theta_S \approx \frac{\pi}{2}$. Dacă $d < L$, aşa cum s - a subliniat înainte, starea de echilibru este nedistrosionată şi $\Delta l_{slab} = 0$. Măsurând grosimea critică, d_c, ce reprezintă valoarea grosimii la care apare pentru prima dată o diferenţă de drum optic, se poate determina (din L) energia de ancorare.

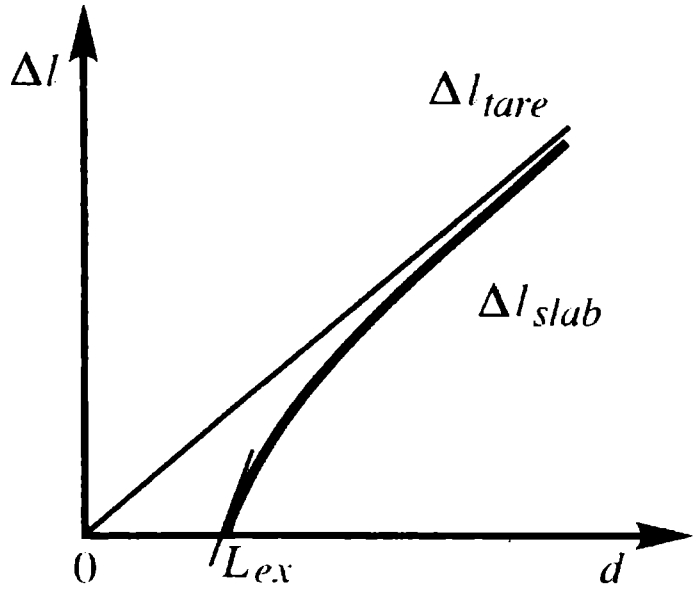


Fig.4.32 Diferenţa de drum optic în funcţie de grosimea probei d.

În practică, în loc de a construi multe celule cu diferite grosimi d, dacă ştim cu aproximaţie valoarea lui d_c se poate construi o singură celulă sub formă de pană, cu unghiul la vârf foarte mic. Măsurând diferenţa de drum optic în diferite zone ale celulei, putem considera că în fiecare zonă există o altă grosime d, după cum se vede în Fig.4.33.

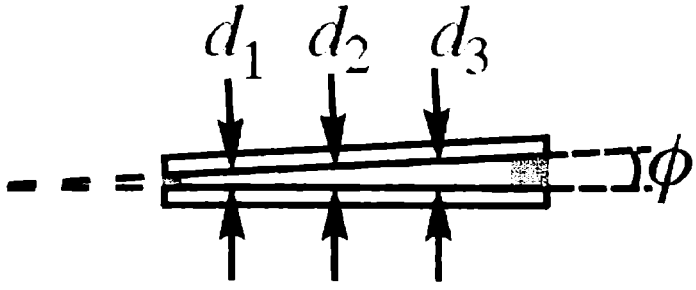


Fig.4.33 O celulă sub formă de pană.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.8 Acţiunea câmpului electric asupra orientării directorului într-un cristal lichid nematic

Până acum s-a considerat că orientarea nematicului este indusă numai de proprietăţile suprafeţelor. În acest caz este suficient să se caute minimul energiei elastice a nematicului, luându-se în calcul şi contribuţia nematic - substrat.

Să considerăm acum un cristal lichid nematic sub acţiunea unui câmp electric extern. Se înţelege uşor că o astfel de situaţie este practic nelipsită din sfera aplicaţiilor tehnice.

După cum s-a mai discutat, la energia elastică a nematicului se adaugă şi energia electrică ce apare datorită prezenţei câmpului electric. Mai precis, s-a observat că apar doi termeni suplimentari: termenul dielectric şi cel flexoelectric. Dacă termenul flexoelectric apare numai când moleculele nematicului sunt polare, iar chiar în acest caz contribuţia sa este mică, termenul dielectric apare întotdeauna, iar contribuţia sa la orientarea nematicului poate fi decisivă. În cele ce urmează vom discuta numai contribuţia dielectrică şi, în plus, vom considera că

a) nematicul este un izolator perfect;

b) tensiunea aplicată este continuă sau alternativă de joasă frecvenţă;

c) problema se poate considera unidimensională (aşa cum s-a procedat şi în paragrafele anterioare).

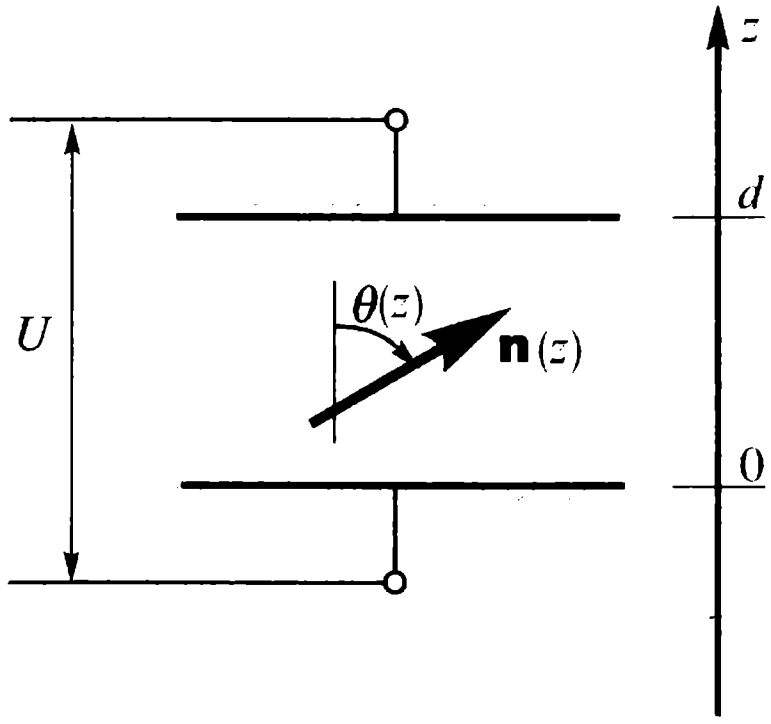


Fig.4.34 O celulă cu cristal lichid nematic în câmp electric.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă asupra probei se aplică o tensiune U — vezi Fig.4.34 — din ecuaţia Maxwell rot$\mathbf{E}$ =0 împreună cu ipoteza c) se obţine

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\mathbf{i}\left(\frac{dE_y}{dz}\right) + \mathbf{j}\left(\frac{dE_x}{dz}\right) = 0, \tag{4.188}$$

de unde rezultă concluzia că atât E_x cât şi E_y sunt constante peste tot în probă, inclusiv pe frontiere unde sunt zero. Deci, $E_x = E_y = 0$. Singura componentă nenulă a câmpului electric este E_z, pe care o vom nota mai simplu E. Deşi s-ar părea că proba reprezintă un condensator obişnuit, totuşi câmpul electric E *nu este constant* în interiorul probei. Într-adevăr, în acord cu ipoteza a) , considerăm că în interiorul nematicului nu sunt sarcini libere, adică $\rho = 0$. Atunci ecuaţia Maxwell, div$\mathbf{D} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$, devine

$$\frac{dD}{dz} = 0, \tag{4.189}$$

şi, deci,

$$D = \varepsilon_{zz}\varepsilon_0 E = \text{constant}. \tag{4.190}$$

În (4.190) prin D am înţeles componenta z a inducţiei electrice $\mathbf{D}$, iar ε_{zz} sunt componentele zz ale tensorului dielectric ε_{ij}. Relaţia (4.190) ne spune că D nu depinde de coordonata z. Valoarea sa este determinată de densitatea de sarcină superficială pe pereţii care delimitează proba, sau de tensiunea U aplicată.

Din relaţia (4.94) se observă că ε_{ij} se poate descompune sub forma

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_\perp \delta_{ij} + \varepsilon_a n_i n_j, \tag{4.191}$$

unde $\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$ este anizotropia dielectrică iar $\parallel$ şi $\perp$ se referă la direcţia lui $\mathbf{n}$. Atunci

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_a \sin^2\theta(z), \tag{4.192}$$

şi, folosind relaţia (4.190), obţinem

$$E(z) = \frac{D}{\varepsilon_0\left(\varepsilon_\parallel - \varepsilon_a \sin^2\theta(z)\right)}, \tag{4.193}$$

relaţie ce ne arată că E depinde de z.

Contribuţia dielectrică la energia totală este

$$\mathcal{F}_E = \frac{1}{2}\int_V \mathbf{D}\cdot\mathbf{E}dV = \frac{S}{2}\int_o^d EDdz = \frac{S}{2}DU. \tag{4.194}$$

Densitatea de energie electrică pe unitatea de suprafaţă va fi

$$F_E = \frac{1}{2}DU. \tag{4.195}$$

Relaţia (4.195) exprimă energia dielectrică în funcţie de unghiul de tilt $\theta(z)$ atunci când ţinem cont de egalitatea (4.193).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să considerăm proba de nematic ca parte a unui sistem a cărui energie totală se conservă. Presupunem, aşa cum s-a mai procedat, că $\tilde{\theta}(z)$ este unghiul de tilt realizat în fapt, ca funcţie de z, iar $\theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha\omega(z)$ o funcţie foarte apropiată de cea dinainte. Când $\tilde{\theta}(z)$ se transformă în $\theta(z)$, atât energia elastică F cât şi energia dielectrică F_E devin

$$\begin{aligned} F\left[\tilde{\theta}(z)\right] &\rightarrow F[\theta(z)] = F\left[\tilde{\theta}(z)\right] + \delta F, \\ F_E\left[\tilde{\theta}(z)\right] &\rightarrow F_E[\theta(z)] = F_E\left[\tilde{\theta}(z)\right] + \delta F_E, \end{aligned} \tag{4.196}$$

unde $\delta F = \alpha \cdot (\partial F/\partial\alpha)_{\alpha=0}$ şi $\delta F_E = \alpha \cdot (\partial F_E/\partial\alpha)_{\alpha=0}$. Deoarece în întreg sistemul energia totală se conservă, se poate scrie egalitatea

$$\delta F + \delta F_E = \delta F_G, \tag{4.197}$$

unde δF_G este energia cedată probei de nematic de către sursele externe (baterie, etc.).

Dacă revenim la relaţia (4.195) se observă că o variaţie a lui F_E poate apărea atât prin variaţia lui D cât şi prin variaţia lui U. Să considerăm separat cele două cazuri extreme, adică variaţia $\tilde{\theta}(z) \rightarrow \theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha\theta(z)$ în două moduri, la sarcină fixată sau la potenţial fixat.

IV.8.1.1 Sarcină fixată

În acest caz, prezentat în Fig.4.35 vom considera că celula cu cristalul lichid nematic nu este legată de un generator extern, exceptând momentul iniţial al încărcării cu sarcinile $\pm Q$ pe cele două suprafeţe. Sarcinile pe suprafeţe fiind fixate, valoarea lui D va fi independentă de profilul lui $\theta(z)$. Când efectuăm transformarea $\tilde{\theta}(z) \rightarrow \theta(z)$, tensiunea electrică pe celulă se va schimba din valoarea

$$U\left(\tilde{\theta}(z)\right) = \int_0^d E(z)\,dz = D\int_0^d \frac{dz}{\varepsilon_0\varepsilon_{zz}\left(\tilde{\theta}(z)\right)}, \tag{4.198}$$

în valoarea

$$U(\theta(z)) = U\left(\tilde{\theta}(z)\right) + \delta U = D\int_0^d \frac{dz}{\varepsilon_0\varepsilon_{zz}(\theta(z))}. \tag{4.199}$$

Atunci

$$\delta U = \alpha(\partial U/\partial\alpha)_{\alpha=0} = \alpha D\int_0^d \frac{d}{d\tilde{\theta}}\left\{\frac{dz}{\varepsilon_0\varepsilon_{zz}\left(\tilde{\theta}(z)\right)}\right\}\omega dz. \tag{4.200}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

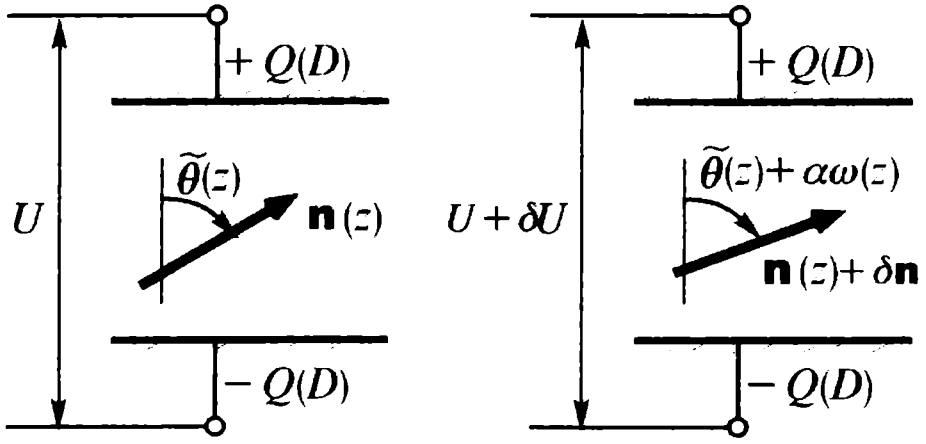


Fig.4.35 Cazul sarcinii fixate.

Deoarece în acest caz proba de nematic nu este conectată la o sursă externă, $\delta F_G = 0$ şi expresia (4.197) devine

$$\delta F + \delta F_E = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad \delta \left(F + F_E \right) = 0. \tag{4.201}$$

această expresie ne arată că energia totală $F_T = F + F_E$ trebuie să fie minimă la echilibru, adică pentru $\theta \left(z \right) = \tilde{\theta} \left(z \right)$. D fiind constantă, variaţia lui F_E va fi

$$\delta F_E = \frac{1}{2} D \delta U = \frac{D^2 \alpha}{2 \varepsilon_0} \int_0^d \omega \frac{d}{d \tilde{\theta}} \left\{ \frac{dz}{\varepsilon_0 \varepsilon_{zz} \left(\tilde{\theta} \right)} \right\} dz, \tag{4.202}$$

iar variaţia δF rămâne aceeaşi din cazul ancorării slabe (4.154). În consecinţă, (4.201) devine

$$\begin{aligned} \delta \left(F + F_E \right) \; = \; & \alpha \left\{ \int_0^d \omega \left[\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}} + \frac{D^2}{2 \varepsilon_0} \frac{d}{d \theta} \left(\frac{dz}{\varepsilon_{zz} \left(\theta \left(z \right) \right)} \right) \right] \right. \\ & \left. + \left[\left(\partial f / \partial \dot{\theta} \right)_d + d f_{S2} / d \theta_2 \right] \omega \left(d \right) + \left[\left(\partial f / \partial \dot{\theta} \right)_0 + d f_{S1} / d \theta_1 \right] \omega \left(0 \right) \right\}, \end{aligned} \tag{4.203}$$

pentru orice $\omega \left(z \right) \in C^1$. În (4.203) $\theta \left(0 \right) = \theta_1$ şi $\theta \left(d \right) = \theta_2$.

Din expresia anterioară deducem că

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \dot{\theta}} + \frac{D^2}{2 \varepsilon_0} \frac{d}{d \theta} \left(\frac{dz}{\varepsilon_{zz} \left(\theta \left(z \right) \right)} \right) = 0, \tag{4.204}$$

în timp ce condiţiile pe frontieră rămân tot (4.155), cu singura modificare că acum $z \in [0, d]$ şi nu aparţine lui $\left[-\frac{d}{2}, \frac{d}{2} \right]$.

Dacă notăm

$$f_T \left(\theta, \dot{\theta} \right) = f \left(\theta, \dot{\theta} \right) + \frac{D^2}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_{zz} \left(\theta \left(z \right) \right)}, \tag{4.205}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde $f\left(\theta,\dot{\theta}\right)$ poate fi $\frac{1}{2}K(\theta)\dot{\theta}$ ca în (4.139), $\theta(z)$ va fi soluţia ecuaţiei Euler - Lagrange

$$\frac{\partial f_T}{\partial \theta} - \frac{d}{dz}\frac{\partial f_T}{\partial \dot{\theta}} = 0 \quad , \quad \forall z \in [0,d] \tag{4.206}$$

cu condiţiile pe frontieră

$$\begin{aligned} -\frac{\partial f_T}{\partial \dot{\theta}} + \frac{df_{S1}}{d\theta_1} &= 0, \quad z = 0, \\ \frac{\partial f_T}{\partial \dot{\theta}} + \frac{df_{S2}}{d\theta_2} &= 0, \quad z = d. \end{aligned} \tag{4.207}$$

Deoarece D nu depinde de z, nici f_T nu depinde explicit de z şi, în locul ecuaţiei diferenţiale de ordinul al doilea (4.206) putem utiliza o ecuaţie diferenţială de ordinul întâi observând că

$$\dot{\theta}\frac{\partial f_T}{\partial \dot{\theta}} - f_T = \frac{1}{2}K(\theta)\dot{\theta}^2 - \frac{D^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_{zz}(\theta(z))} = \text{constantă}. \tag{4.208}$$

IV.8.1.2 Tensiune fixată

În acest caz celula cu cristalul lichid nematic trebuie să fie conectată tot timpul la o sursă externă pentru a menţine tensiunea fixă pe cele două suprafeţe. De data aceasta, la variaţia lui $\tilde{\theta}(z) \to \theta(z) = \tilde{\theta}(z) + \alpha\omega(z)$ va apărea o variaţie δQ a lui Q, ca în Fig.4.36. Deoarece, prin ipoteză, $U\left(\tilde{\theta}(z)\right) = U(\theta(z)) = U$, rezultă că

$$D = \frac{U}{\int\limits_0^d \frac{dz}{\varepsilon_0\varepsilon_{zz}(\theta(z))}}, \tag{4.209}$$

din care obţinem

$$\delta D = \alpha\left(\frac{\partial D}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=0} = -\frac{U}{\varepsilon_0\left\{\int\limits_0^d \frac{dz}{\varepsilon_{zz}(\theta(z))}\right\}^2} \cdot \alpha \cdot \int\limits_0^d \frac{d}{d\tilde{\theta}}\left\{\frac{1}{\varepsilon_{zz}\left(\tilde{\theta}\right)}\right\}\omega dz. \tag{4.210}$$

Dar

$$\delta F_E = \frac{1}{2}U\delta D, \tag{4.211}$$

cu δD dat de (4.210). Energia necesară pentru a creşte sarcina cu $\delta Q = S\delta D$ la potenţial constant este dată de generatorul extern

$$\delta F_G = U\delta D = 2\delta F_E. \tag{4.212}$$

Ţinând cont de (4.197), (4.211) şi (4.212) se obţine relaţia

$$\delta F - \delta F_E = 0 \Longrightarrow \delta(F - F_E) = 0. \tag{4.213}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest rezultat exprimă faptul că la echilibru se realizează minimul diferenţei dintre energia elastică şi energia dielectrică. Substituind în (4.211) expresia (4.210) şi ţinând cont de (4.209) rezultă

$$\delta F_E = -\alpha \frac{D^2}{2\varepsilon_0} \int_0^d \frac{d}{d\theta} \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{zz}\left(\tilde{\theta}\right)} \right\} \omega dz. \tag{4.214}$$

Introducând acum (4.214) în (4.213) se obţin din nou (4.206) şi (4.207).

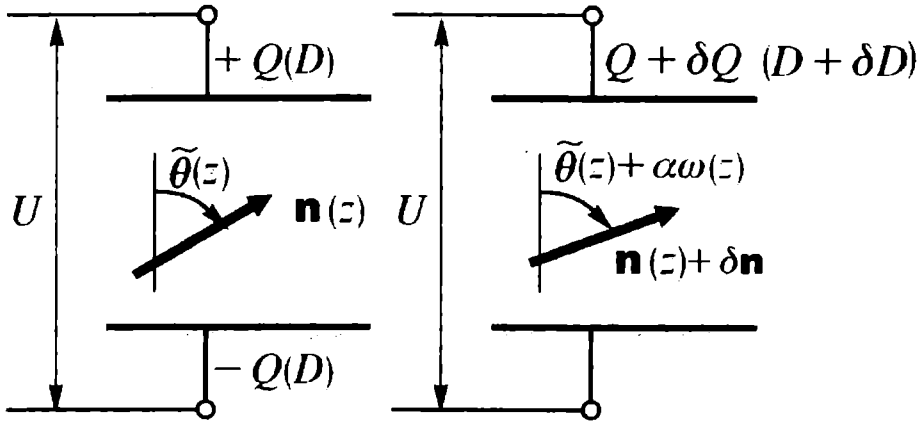


Fig.4.36 Cazul tensiunii fixate.

Să observăm că, deşi am considerat două transformări diferite (la Q =constant sau la U =constant) , obţinem aceleaşi ecuaţii de echilibru şi aceleaşi condiţii pe frontiere. Era normal să se întâmple aşa ceva deoarece orientarea nematicului indusă de câmpul electric extern depinde numai de valoarea câmpului existent în volum şi nu poate depinde de procedeul urmat pentru a crea acest câmp, stările de chilibru neavând memorie.

Să mai observăm că în ambele transformări este valabilă ecuaţia Maxwell $\mathrm{div}\mathbf{D} = \mathbf{0}$ ce are ca rezultat faptul că D este o constantă, în sensul că nu depinde de z. În transformarea Q =constant, valoarea lui D nu depinde nici de profilul $\theta(z)$. În cazul U =constant, valoarea lui D se schimbă odată cu variaţia lui $\theta(z)$, dar rămâne independentă de z în interiorul probei. Cu alte cuvinte, în acest ultim caz, D — un număr independent de z — este o funcţională de $\theta(z)$. Invers, în transformarea Q =constant, U este cel ce devine o funcţională de $\theta(z)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.8.2 Tranziţia Freedericksz

Unei celule cu cristal lichid nematic orientat homeotrop i se aplică un câmp electric $\mathbf{E} = E\mathbf{k}$ orientat perpendicular pe pereţii celulei, ca în Fig.4.34. Presupunem că este valabilă aproximaţia uniconstantă $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$, că anizotropia dielectrică este mică ($|\varepsilon_a| << 1$) şi că pe ambele suprafeţe s-a realizat o ancorare tare. Vrem să determinăm profilul $\theta(z)$ în volumul nematicului în cele două cazuri posibile $\varepsilon_a > 0$ şi $\varepsilon_a < 0$.

În aproximaţia uniconstantă şi în condiţiile problemei noastre, densitatea de energie elastică este — *cf.* (4.139) şi (4.164)

$$f = \frac{1}{2} K \dot{\theta}^2.$$

Deoarece $|\varepsilon_a| << 1$, putem folosi formula aproximativă

$$\frac{1}{\varepsilon_{zz}(\theta)} = \frac{1}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_a \sin^2\theta(z)} \sim \frac{1}{\varepsilon_{\parallel}} + \frac{\varepsilon_a \sin^2\theta(z)}{\varepsilon_{\parallel}^2} + \mathcal{O}\left(\varepsilon_a^2\right), \tag{4.215}$$

unde $\mathcal{O}(\varepsilon_a^2)$ este neglijabil. Atunci, contribuţia electrică f_E este

$$f_E = \frac{D^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{zz}(\theta(z))} = \frac{D^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}} + \frac{\varepsilon_a}{2} \frac{D^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}^2} \sin^2\theta(z). \tag{4.216}$$

În consecinţă, observând că $\frac{D}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}} = E$, obţinem f_T de forma

$$f_T = f + f_E = \frac{K}{2}\dot{\theta}^2 + \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} E^2\right) \sin^2\theta(z) + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\parallel}}{2} E^2. \tag{4.217}$$

Cum f_T nu depinde explicit de z, mărimea $P \equiv \dot{\theta}\left(\partial f_T / \partial \dot{\theta}\right) - f_T$ este o constantă în raport cu z. Se poate scrie atunci o ecuaţie diferenţială de gradul întâi pentru $\theta(z)$

$$\frac{K}{2}\dot{\theta}^2(z) - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} E^2 \sin^2\theta(z) = P. \tag{4.218}$$

Pe ambele suprafeţe există ancorare tare; deci, $\theta(0) = \theta(d) = 0$, iar $\theta(z)$ trebuie să fie simetric faţă de mijlocul celulei, adică $\theta(z) = \theta(d - z)$. Rezultă că $\theta\left(\frac{d}{2}\right) = 0$ şi din (4.218) evaluăm constanta P

$$P = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{2} E^2 \sin^2\theta\left(\frac{d}{2}\right). \tag{4.219}$$

Atunci, (4.218) devine

$$\dot{\theta}^2(z) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{K} E^2 \left[\sin^2\theta\left(\frac{d}{2}\right) - \sin^2\theta(z)\right]. \tag{4.220}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În relaţia anterioară, $\theta\left(\frac{d}{2}\right)$ este o constantă de integrare (cum era şi P în (4.218)) care urmează a fi determinată. Ţinând cont că $\theta(0) = \theta(d) = 0$, se deduce că

$$\dot{\theta}^2(0) = \dot{\theta}^2(d) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{K} E^2 \sin^2\theta\left(\frac{d}{2}\right) \tag{4.221}$$

Ecuaţia (4.221) exprimă faptul că, dacă $\varepsilon_a > 0$, $\theta\left(\frac{d}{2}\right) = 0$ pentru orice câmp aplicat. Cum $\theta\left(\frac{d}{2}\right)$ ar trebui să fie valoarea maximă a lui $\theta(z)$, rezultă că $\theta(z) \equiv 0$ pentru orice $z \in [0, d]$, adică, în acest caz, câmpul electric stabilizează configuraţia homeotropă.

În caz contrar, $\varepsilon_a < 0$, este posibil ca $\theta\left(\frac{d}{2}\right) \neq 0$ dacă sunt indeplinite anumite condiţii pentru E. Acum, câmpul electric destabilizează configuraţia homeotropă, deoarece $\theta\left(\frac{d}{2}\right) \neq 0$ implică faptul că în probă apare o distorsiune a directorului de la orientarea iniţială $\theta = 0$ oriunde în probă, la valori care ating maximul pentru $z = \frac{d}{2}$. Însă, şi $\theta(z) = 0$ pentru orice $z \in [0, d]$ este o soluţie posibilă a ecuaţiei (4.221). Ne aşteptăm ca problema examinată să prezinte un efect de prag. Să determinăm acest prag.

Fie ξ definit ca

$$\frac{1}{\xi^2} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a}{K} E^2. \tag{4.222}$$

Mărimea ξ are dimensiunea unei lungimi, numită, de regulă, *lungimea de coerenţă electrică*. Pentru a determina câmpul critic, E_c, să rescriem ecuaţia (4.220) sub forma

$$\dot{\theta}^2 = \xi^{-2}\left(\sin^2\theta_M - \sin^2\theta\right), \tag{4.223}$$

din care se obţine

$$\dot{\theta} = \pm\xi^{-1}\sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\theta}, \tag{4.224}$$

mărime care trebuie să fie pozitivă pentru $0 < z < \frac{d}{2}$ şi negativă pentru $\frac{d}{2} < z < d$. θ_M este valoarea maximă pe care o poate lua $\theta(z)$. Dacă ţinem cont că problema prezintă simetrie de rotaţie faţă de axa z, atunci şi $\theta'(z) = -\theta(z)$ este tot o soluţie a ecuaţiei (4.221) şi alegerea semnelor în (4.224) va fi inversată. Putem discuta deci numai cazul $\theta_M > 0$. Din relaţia (4.224) rezultă că

$$\frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\theta}} = \frac{dz}{\xi}. \tag{4.225}$$

Integrând această ecuaţie diferenţială de la $\theta(0) = 0$ la $\theta\left(\frac{d}{2}\right) = \theta_M$ în membrul stâng, şi de la $z = 0$ la $z = \frac{d}{2}$ în membrul drept, obţinem

$$\int_0^{\theta_M} \frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\theta}} = \frac{d}{2\xi}. \tag{4.226}$$

Din această expresie se poate determina θ_M în funcţie de ξ, adică $\theta_M = \theta_M(E)$.

La fel, putem scrie

$$\int_0^{\theta(z)} \frac{d\alpha}{\sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\alpha}} = \frac{z}{\xi}, \quad 0 \leq z \leq \frac{d}{2}, \tag{4.227}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care exprimă $z = z(\theta)$ şi, prin inversarea funcţiei, $\theta = \theta(z)$.

Pentru a verifica faptul că problema analizată este o problemă de prag, să determinăm dacă limita $\theta_M \to 0$ se realizează doar la valoarea $E = 0$ a câmpului electric sau la o valoare finită $E = E_c > 0$.

Dacă efectuăm direct trecerea la limită în (4.226) se obţine un caz de nedeterminare. Pentru a evita acest lucru să introducem mărimea

$$\sin\beta = \sin\theta / \sin\theta_M, \tag{4.228}$$

şi, deci, $\beta = 0$ pentru $z = 0$ şi $\beta = \frac{\pi}{2}$ pentru $z = \frac{d}{2}$. Egalitatea (4.226) se poate rescrie

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \sin^2\theta_M \sin^2\beta}} = \frac{d}{2\xi}, \tag{4.229}$$

care nu mai conduce la o nedeterminare în limita $\theta_M \to 0$. Mai mult,

$$\lim_{\theta_M \to 0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \sin^2\theta_M \sin^2\beta}} = \frac{\pi}{2}, \tag{4.230}$$

deci, folosindu-ne de (4.229)

$$\pi = d/\xi_c. \tag{4.231}$$

ξ_c reprezintă lungimea *critică* de coerenţă electrică, legată direct de *câmpul critic* prin relaţia (4.222)

$$E_c = \frac{\pi}{d}\sqrt{-\frac{K}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}. \tag{4.232}$$

Din geometria problemei se vede că $E = U/d$ şi, în consecinţă, fenomenul prezintă un prag de tensiune

$$U_c = \pi\sqrt{-\frac{K}{\varepsilon_0\varepsilon_a}}. \tag{4.233}$$

În relaţia anterioară se remarcă faptul că tensiunea de prag depinde numai de car a cteristicile materialului, nu şi de geometria probei, în speţă, grosimea d. În cazul cristalului lichid nematic $MBBA$, $K \approx 10^{-11}N$, $\varepsilon_a \approx -0,7$ şi atunci $U_c \approx 4V$.

Dacă $E > E_c$, din relaţia (4.229) se poate obţine, numeric, θ_M pentru diferite valori ale lui E. Funcţia $\theta_M(E)$ este prezentată în Fig.4.37, iar funcţia $\theta(z)$, la câteva valori ale lui E, în Fig.4.38.

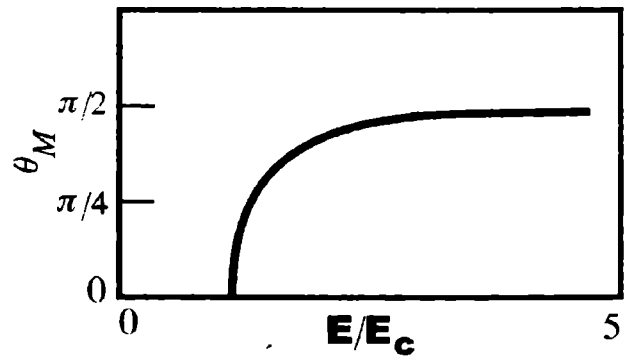


Fig.4.37 Valoarea maximă θ_M în funcţie de mărimea câmpului E.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

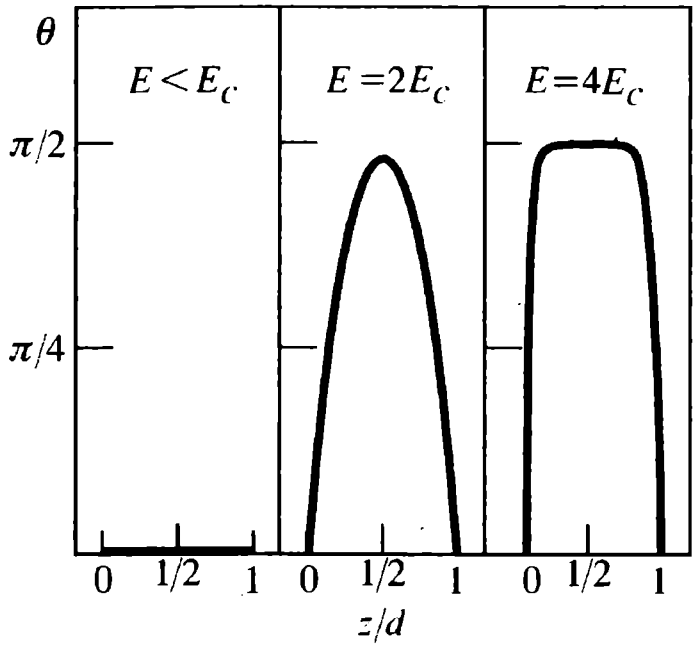


Fig.4.38 $\theta(z)$ la trei valori ale lui E.

Să considerăm acum că, deşi cele două suprafeţe sunt preparate în acelaşi mod, ele nu mai realizează o ancorare puternică ci o ancorare slabă caracterizată printr-o energie superficială de forma $f_S = w \sin^2 \theta_S$, unde $\theta_S = \theta(0) = \theta(d)$. În acest caz ecuaţia (4.223) rămâne valabilă, însă asociată cu condiţiile pe frontiere

$$\begin{aligned} -K\dot{\theta} + w \sin 2\theta_S &= 0, \quad z = 0, \\ K\dot{\theta} + w \sin 2\theta_S &= 0, \quad z = d, \end{aligned} \tag{4.234}$$

ca în (4.207). Ţinând cont că

$$\dot{\theta}(0) = \dot{\theta}(d) = \pm \frac{\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_S}}{\xi}, \tag{4.235}$$

condiţiile pe frontieră (4.234) ne conduc la egalitatea

$$\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_S} = \frac{\xi}{2L} \sin 2\theta_S, \tag{4.336}$$

unde $L = \frac{K}{2w}$ este lungimea de extrapolare introdusă prin (4.119). În mod similar cazului ancorării tari, putem scrie

$$\int_{\theta_S}^{\theta_M} \frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta_M - \sin^2 \theta_S}} = \frac{d}{2\xi}. \tag{4.337}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fiindcă, acum, $\theta_S \neq 0$ pentru $E > E_c$, şi

$$\int_{\theta_S}^{\theta_M} \frac{d\alpha}{\sqrt{\sin^2\theta_M - \sin^2\alpha}} = \frac{z}{\xi} \quad \text{pentru } 0 \leq z \leq \frac{d}{2}. \tag{4.338}$$

Cu aceeaşi notaţie ca în (4.228), $\sin\beta = \sin\theta/\sin\theta_M$, lui $\theta = \theta_S$ îi va corespunde $\beta = \beta_S = \arcsin(\sin\theta_S/\sin\theta_M)$, iar lui $\theta = \theta_M$ îi corespunde $\beta = \frac{\pi}{2}$. Atunci

$$\int_{\beta_S}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \sin^2\theta_M \sin^2\beta}} = \frac{d}{2\xi}, \tag{4.239}$$

care, în limita $\theta_M \to 0$, ne dă

$$\lim_{\theta_M \to 0} \int_{\beta_S}^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \sin^2\theta_M \sin^2\beta}} = \frac{\pi}{2} - \lim_{\theta_M \to 0} \beta_S. \tag{4.240}$$

Pentru a evalua $\lim_{\theta_M \to 0} \beta_S$, să revenim la (4.236) care pentru $\theta_M \to 0$ (şi deci $\theta_S \to 0$ fiindcă $\theta_S < \theta_M$) se poate scrie

$$\theta_M^2 - \theta_S^2 = (\xi/L)^2 \theta_S^2, \tag{4.241}$$

de unde deducem

$$\theta_S = \frac{\theta_M}{\sqrt{1 + (\xi/L)^2}}. \tag{4.242}$$

În consecinţă,

$$\lim_{\theta_M \to 0} \beta_S = \operatorname{arctg} \frac{L}{\xi_c}, \tag{4.243}$$

unde $\xi_c = \xi(E_c)$, adică funcţie de acel câmp pentru care $\theta_M \to 0$. Comparând relaţiile (4.339), (4.240) şi (4.243), obţinem în final

$$\frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg}\left(\frac{L}{\xi_c}\right) = \frac{d}{2\xi_c}, \tag{4.244}$$

ecuaţie care se scrie, de obicei, sub forma

$$\operatorname{ctg}\left(\frac{d}{2\xi_c}\right) = \frac{L}{\xi_c} \tag{4.245}$$

şi este cunoscută sub numele de ecuaţia Rapini - Papoular. Relaţia (4.245) determină valoarea câmpului critic E_c. În limita $L << d$, se reobţine expresia (4.231) ce caracteriza ancorarea tare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Expresia (4.244) conduce la o interpretare simplă pentru lungimea de extrapolare L. Considerând că ancorarea este destul de tare, $L = K/2w$ este o mărime mică şi atunci $\operatorname{arctg}(L/\xi_c) \cong L/\xi_c$. Cu această aproximaţie (4.244) se transformă în

$$\pi = (d + 2L)/\xi_c.$$

Această relaţie exprimă faptul că în cazul ancorării finite, grosimea probei d se poate înlocui cu grosimea efectivă $d + 2L$. Cu alte cuvinte, $\theta(0) = \theta(d) = \theta_S$, pe când $\theta(-L) = \theta(d + L) = 0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1) V.V.Grecu, A.Th.Ionescu, *Fizica Moleculei,* T.U.B., Bucureşti, 1986
2) B.H.Bransden, C.J.Joachain, *Fizica Atomului şi a Moleculei,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1998
3) H.A.Bethe, E.E.Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms*, Springer Verlag, Berlin, 1957
4) L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Electrodinamica Mediilor Continue,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968
5) B.H.Bransden, C.J.Joachain, *Introducere în Mecanica Cuantică,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1995
6) J.N.Israelashvili, *Intermolecular and Surface forces*, Academic Press, London, 1991
7) D.E.Brâncuş, *Fizica Solidului,* Ed.U.B., Bucureşti, 2000
8) L.D.Landau, E.M.Lifshitz, *Fizica Statistică,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988
9) A.I.Popescu, *Elemente de Biofizică,* Ed. All, Bucureşti, 1997
10) J.Mahanty, B.W.Ninham, *Dispersion Forces,* Academic Press, New York, 1974
11) P.G.de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals,* Clarendon Press, Oxford, 1974
12) P.G.de Gennes, J.Prost, *The Physics of Liquid Crystals,* Oxford Univ.Press, 1993
13) I.C.Koo, F.Simoni (editors), *Physics of Liquid Crystalline Materials,* Gordon and Breach, Phyladelphia, 1991
14) P.J.Collings, J.S.Patel (editors), *Handbook of Liquid Crystal Research,* Oxford Univ.Press, 1997
15) W.H.de Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials,* Gordon and Breach, New York, 1980
16) L.M.Blinov, V.G.Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials,* Springer Verlag, New York, 1994
17) G.Barbero, L.R.Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals,* World Scientific, Singapore (sub tipar)
18) A.D.McLachlan, Proc.R.Soc.Lond.Ser.**A202**, 224-243 (1963)
19) I.E.Dzyaloshinskii, E.M.Lifshitz, L.P.Pitaevskii, Adv.Phys.**10**, 165-209 (1961)
20) B.V.Derjaguin, Y.I.Rabinovich, N.V.Churaev, Nature **272**, 313-318 (1978)
21) H.C.Hamaker, Physica **4**, 1058-1072 (1937)
22) I.Langmuir, J.Chem.Phys.**6**, 873-896 (1938)
23) A.G.Petrov, A.Th.Ionescu, C.Versace, N.Scaramuzza, Liq.Cryst.**19**, 169-178 (1995)
24) A.Th.Ionescu, A.G.Petrov, D.Pucci, N.Scaramuzza, C.Versace, R.Bartolino, J.Chem.Phys.**103**, 5144-5148 (1995)
25) A.Th.Ionescu, N.Scaramuzza, C.Versace, J.Phys.Chem.**B101**, 8438-8442 (1997)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

26) M.C.Pagnotta, N.Scaramuzza, G.Strangi, D.E.Lucchetta, C.Versace, A.Th.Ionescu Mol.Cryst.Liq.Cryst.**339**, 83-94 (2000)
27) A.L.Alexe-Ionescu, Phys.Lett.**A175**, 345 (1993)
28) A.L.Alexe-Ionescu, R.Barberi, G.Barbero, M.Giocondo, Phys.Lett.**A190**, 109 (1994)
29) A.L.Alexe-Ionescu, G.Barbero, G.Durand, J.Physique II,**3**,1247 (1993)
30) A.L.Alexe-Ionescu, R.Barberi, M.Giocondo, Phys.Rev.E **49**, 5378 (1994)
31) A.L.Alexe-Ionescu, R.Barberi, J.J.Bonvent, M.Giocondo, Phys.Rev.E **54**, 529-535 (1996)
32) G.Skacej, V.Pergemeshchik, A.L.Alexe-Ionescu, G.Barbero, S.Zumer, Phys.Rev.E **56**, 571-580 (1997)
33) G.Skacej, A.L.Alexe-Ionescu, G.Barbero, S.Zumer, Phys.Rev.E **57**, 1780-1788 (1998)
34) G.Barbero, G.Skacej, A.L.Alexe-Ionescu, S.Zumer, Phys.Rev.E **60**, 628-637 (1999)
35) W.Maier, A.Saupe, Z.Naturforsch.**14a**, 882 (1959)
36) W.Maier, A.Saupe, Z.Naturforsch.**15a**, 287 (1960)
37) A.Saupe, W.Maier, Z.Naturforsch.**16a**, 816 (1961)
38) R.Bartolino, N.Scaramuzza, E.S.Barna, A.Th.Ionescu, L.A.Beresnev, L.M.Blinov, J.Appl.Phys.**84**, 2835-2840 (1998)
39) A.Th.Ionescu, R.Barberi, M.Giocondo, M.Iovane, A.L.Alexe-Ionescu, Phys.Rev.E **58**, 1967-1972 (1998)
40) A.L.Alexe-Ionescu, R.Barberi, A.Th.Ionescu (acceptată Phys.Rev.E)

VERIFICAT
2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 708/2000, la
Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERIFICAT
2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

DATA RESTITUIRII		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

38700 lei

ISBN 973-575-453-3

Lei 38700

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro